

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月3日

C 08 G 73/10

1 0 1  
N T F

8016-4J

審査請求 未請求 請求項の数 92 (全31頁)

⑭ 発明の名称 4, 4'-ビス〔2-(アミノ(ハロ)フェノキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル〕ジフェニルエーテルから得られた重合体

⑮ 特 願 昭63-295927

⑯ 出 願 昭63(1988)11月22日

優先権主張 ⑰ 1987年11月24日 ⑱ 米国(U S) ⑲ 124,704

⑳ 発 明 者 ヴェルナー・エイチ・アメリカ合衆国テキサス州、コーパス・クリステイ、イーミユラー  
 ⑳ 発 明 者 デイネシユ・エヌ・カンナ アメリカ合衆国ロードアイランド州、ウエスト・ワーウィック、マスケット・アヴェニュー39  
 ㉑ 出 願 人 ヘキスト・セラニー アメリカ合衆国ニュージャージー州、サマヴィル、ルートズ・コーポレーション 202-206ノース(番地なし)  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一  
 最終頁に続く

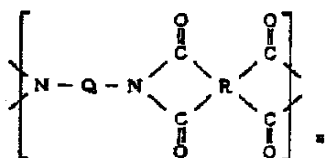
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

4, 4'-ビス〔2-(アミノ(ハロ)フェノキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル〕ジフェニルエーテルから得られた重合体

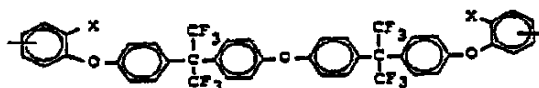
## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式:



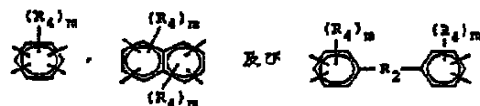
で示される構造の基を有するポリイミド重合体。

上記式中、nは反復基の数を意味し；Qは、

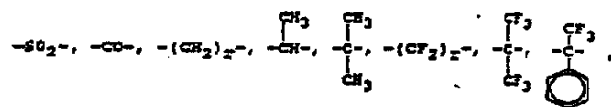


を意味し；Xは水素もしくはハロゲンであり；そしてRは炭素数4以上の4価有機基を意味する。

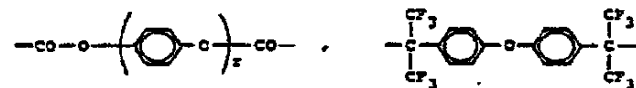
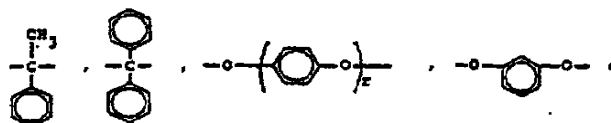
(2) Rが下記の群から選ばれた基を意味する。請求項1記載のポリイミド。



式中、R<sub>2</sub>は炭素-炭素結合、-O-、-S-、

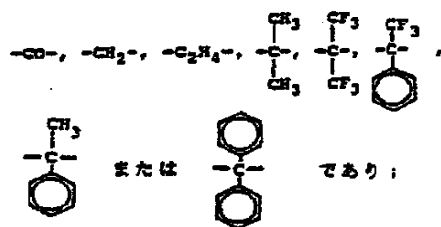


-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)-, -O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-,



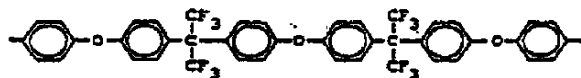
または  $-\text{O}-\begin{array}{c} (\text{R}_4)_m \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{R}_2 - \begin{array}{c} (\text{R}_4)_m \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{O}-$  であり；

ただし、R<sub>2</sub>は炭素-炭素結合、-S-、-SO<sub>2</sub>-、

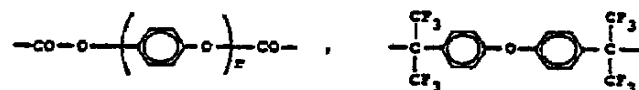
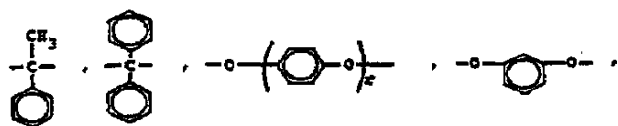
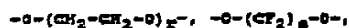
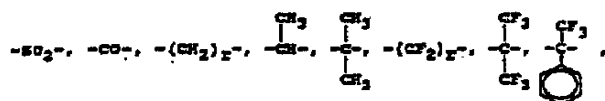
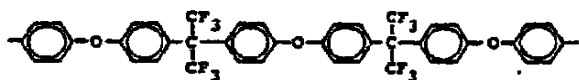


R<sub>2</sub>は、ハロゲン、ヒドロキシ、低級 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) アルキルまたは低級 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) アルコキシ基であり；mは0~2であり；rは1~4であり；sは1~5である。

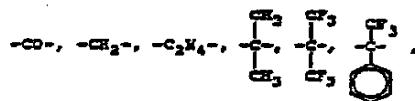
(3) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項1記載のポリイミド。



(4) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項2記載のポリイミド。

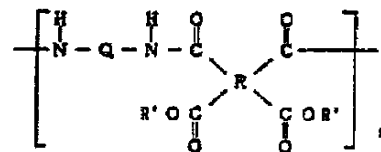


ただし、R<sub>2</sub>は炭素-炭素結合、-S-、-SO<sub>2</sub>-、



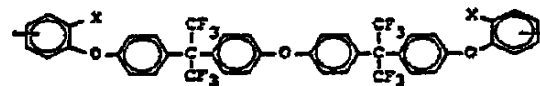
5

(5) 一般式：



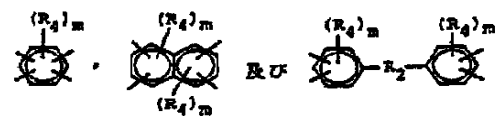
で示される構造の基を有するポリアミド酸重合体。

上記式中、nは反復基の数を意味し；Qは、

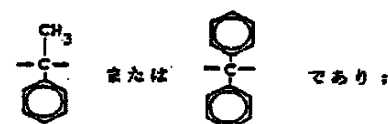


を意味し；Xは水素もしくはハロゲンであり；Rは炭素数4以上の4価有機基を意味し；そしてR'は水素もしくは1価有機基を意味する。

(6) Rが下記の群から選ばれた基を意味する、請求項5記載のポリアミド酸重合体。

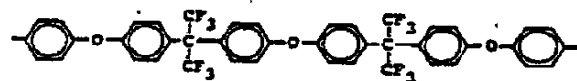


式中、R<sub>4</sub>は炭素-炭素結合、-O-、-S-、

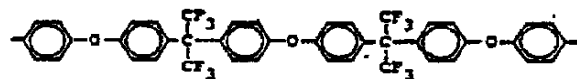


R<sub>4</sub>は、ハロゲン、ヒドロキシ、低級 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) アルキルまたは低級 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) アルコキシ基であり；mは0~2であり；rは1~4であり；sは1~5である。

(7) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項5記載のポリアミド酸重合体。

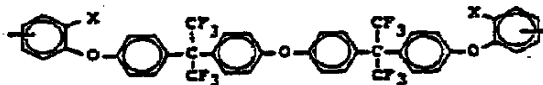


(8) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項6記載のポリアミド酸重合体。

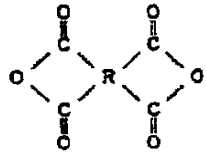


(9) 一般式： H<sub>2</sub>N-Q-NH<sub>2</sub>

(式中、Qは



を意味し、そしてXは水素もしくはハロゲンである)で示されるフッ素含有ジアミンと、一般式:



(式中、Rは炭素数4以上の4価有機基を意味する)で示される少なくとも1種の二無水物とを反応させることにより得られた、ポリアミド酸重合体。

(10)前記二無水物が下記化合物群から選ばれたものである、請求項9記載のポリアミド酸重合体。

1,2,4,5-ベンゼン四カルボン酸二無水物;

1,2,3,4-ベンゼン四カルボン酸二無水物;

1,4-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物;

1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベン

ゼン二無水物;

ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物;

4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物;

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物;

ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物;

4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物;

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物;

3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物;

2,2',3,3'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物;

2,3,3',4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物;

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベン

ゼン二無水物;

1,2,4,5-ナフタレン四カルボン酸二無水物;

1,2,5,8-ナフタレン四カルボン酸二無水物;

1,4,5,8-ナフタレン四カルボン酸二無水物;

2,3,6,7-ナフタレン四カルボン酸二無水物;

2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-四カルボン酸二無水物;

2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-四カルボン酸二無水物;

2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-四カルボン酸二無水物;

3,3',4,4'-ジフェニル四カルボン酸二無水物;

2,2',3,3'-ジフェニル四カルボン酸二無水物;

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニル二無水物;

ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物;

4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物;

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフ

ゾフェノン二無水物;

ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物;

ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物;

1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物;

1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物;

1,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物;

2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物;

2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物;

2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物;

2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物;

4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3,4

ージカルボキシフェノキシ) ジフェニル-2,2-  
プロパン二無水物;

2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ  
-3,5-ジメチル)フェニル]プロパン二無水物;

1,2,3,4-ブタン四カルボン酸二無水物;

1,2,3,4-シクロペンタン四カルボン酸二無水物;

2,3,4,5-チオフェン四カルボン酸二無水物;

2,3,4,5-ピロリジン四カルボン酸二無水物;

2,3,5,6-ピラジン四カルボン酸二無水物;

1,8,9,10-フェナントレン四カルボン酸二無水物;

3,4,9,10-ペリレン四カルボン酸二無水物;

2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサ  
フルオロプロパン二無水物;

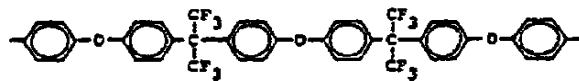
1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサ  
フルオロプロパン二無水物;

1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1-  
フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン二無水物;

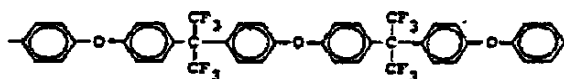
2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキ  
シ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物;  
および

1,1-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキ  
シ)フェニル]-1-フェニル-2,2,2-トリフルオ  
ロエタン二無水物。

(11) Qが下記構造で示される基を意味する、請求  
項9記載のポリアミド重合体。

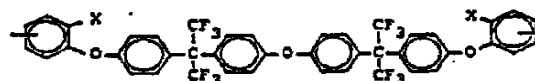


(12) Qが下記構造で示される基を意味する、請求  
項10記載のポリアミド重合体。



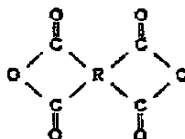
(13)一般式:  $H_2N-Q-NH_2$

(式中、Qは



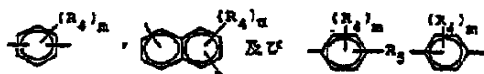
を意味し、そしてXは水素もしくはハロゲンであ  
る)で示されるフッ素含有ジアミンと、一般式:

$H_2N-A-NH_2$  (式中、Aは2価有機  
基を意味する)で示される少なくとも1種のジア  
ミンと、一般式:

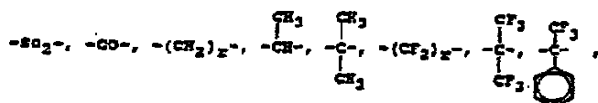


(式中、Rは炭素数4以上の4価有機基を意味す  
る)で示される少なくとも1種の芳香族二無水物  
とを反応させることにより得られた、コポリアミ  
ド重合体。

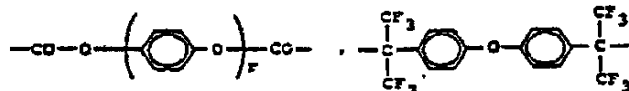
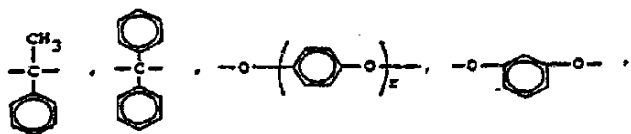
(14) Aが下記の群から選ばれた基を意味する、請  
求項13記載のコポリアミド重合体。



式中、R<sub>4</sub>は炭素-炭素結合、-O-、-S-、

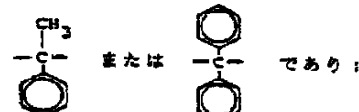
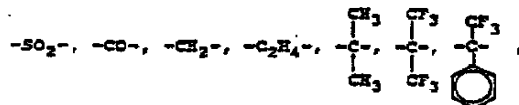


$-O-(CH_2-CH_2-O)_x-$ ,  $-O-(CF_2)_x-O-$ ,



または  $-O-(R_4)_m-(R_4)_m-O-$  であり;

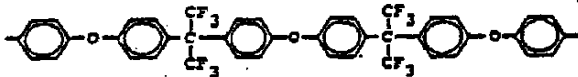
ただし、R<sub>4</sub>は炭素-炭素結合、-S-、



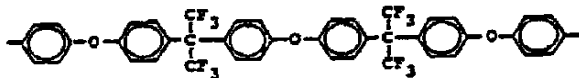
R<sub>4</sub>は、ハロゲン、ヒドロキシ、低級(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ア  
ルキルまたは低級(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)アルコキシ基であ

り；mは0～4であり；rは1～4であり；sは1～5であり；uは0～6である。

(15) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項13記載のコポリアミド酸重合体。



(16) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項14記載のコポリアミド酸重合体。



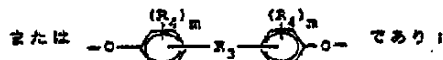
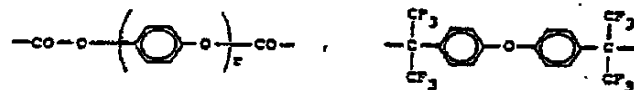
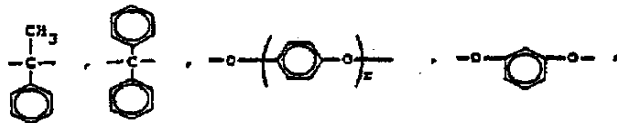
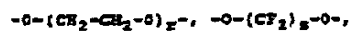
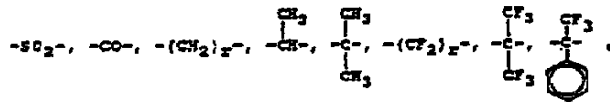
(17) 請求項13記載のコポリアミド酸重合体から得られたコポリイミド。

(18) 請求項14記載のコポリアミド酸重合体から得られたコポリイミド。

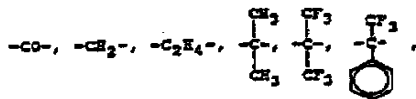
(19) 請求項15記載のコポリアミド酸重合体から得られたコポリイミド。

(20) 請求項16記載のコポリアミド酸重合体から得られたコポリイミド。

式中、R<sub>1</sub>は炭素-炭素結合、-O-、-S-

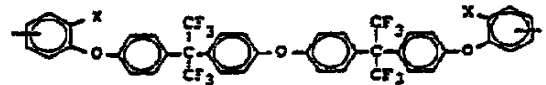


ただし、R<sub>2</sub>は炭素-炭素結合、-S-、-SO2-



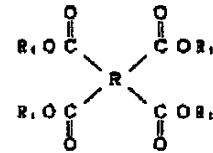
(21) 一般式： $H_2N-Q-NH_2$

(式中、Qは



を意味し、そしてXは水素もしくはハロゲンである)で示されるフッ素含有ジアミンと、

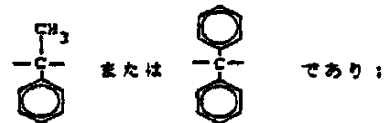
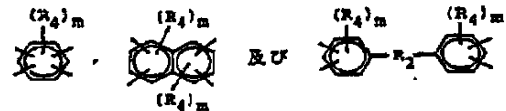
一般式：



(式中、Rは炭素数4以上の4価有機基を；そしてR<sub>1</sub>は水素もしくは1価有機基を意味する)で示される四カルボン酸もしくはその誘導体と、

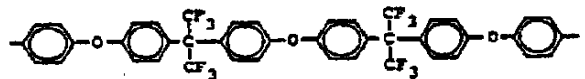
溶媒と、を含有する組成物。

(22) Rが下記の群から選ばれた基を意味する、請求項21記載の組成物。

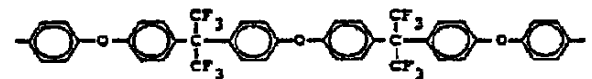


R<sub>3</sub>は、ハロゲン、ヒドロキシ、低級(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルまたは低級(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基であり；mは0～2であり；rは1～4であり；sは1～5である。

(23) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項21記載の組成物。



(24) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項22記載の組成物。



(25) 溶媒がプロピレングリコールメチルエーテルである、請求項21記載の組成物。

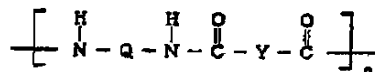
(26) 溶媒がプロピレングリコールメチルエーテル

である、請求項22記載の組成物。

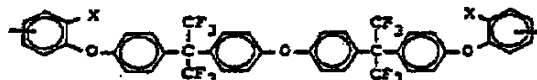
(27) 溶媒がプロピレングリコールメチルエーテルである、請求項23記載の組成物。

(28) 溶媒がプロピレングリコールメチルエーテルである、請求項24記載の組成物。

(29) 下記構造の基を有するポリアミド重合体。

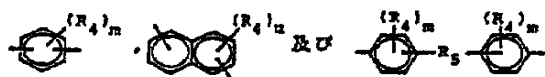


式中、nは反復基の数を意味し；Qは、

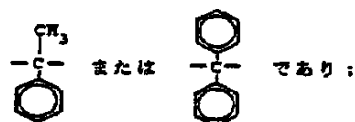


を意味し；Xは水素もしくはハロゲンであり；そしてYは2価有機基を意味する。

(30) Yが下記の群から選ばれた基を意味する、請求項29記載のポリアミド重合体。

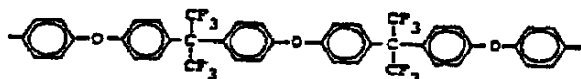


式中、R4は炭素-炭素結合、-O-、-S-、

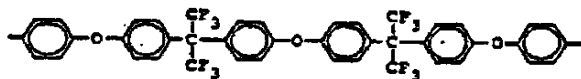


R4は、ハロゲン、ヒドロキシ、低級 ( $C_1 \sim C_6$ ) アルキルまたは低級 ( $C_1 \sim C_6$ ) アルコキシ基であり；mは0~4であり；rは1~4であり；sは1~5であり；uは0~6である。

(31) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項29記載のポリアミド重合体。

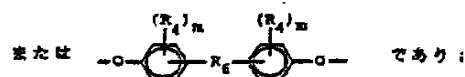
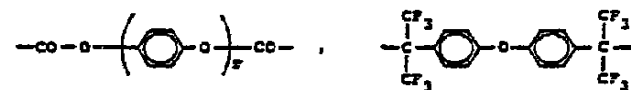
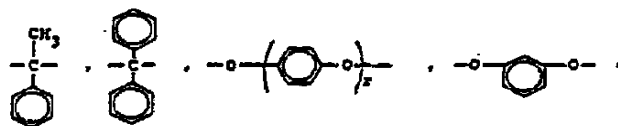
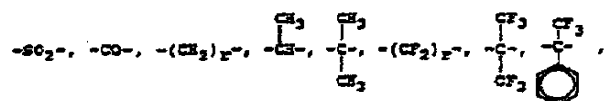


(32) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項30記載のポリアミド重合体。

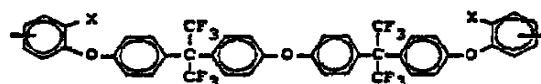
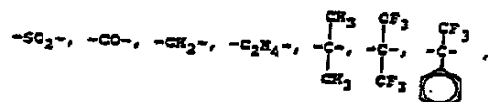


(33) 一般式： $\text{H}_2\text{N}-\text{Q}-\text{NH}_2$ ；

(式中、Qは



ただし、R6は炭素-炭素結合、-S-、



を意味し；そしてXは水素もしくはハロゲンである）で示されるフッ素含有ジアミンと、一般式：



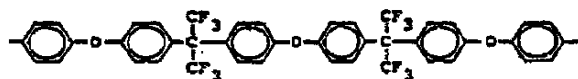
またはハロゲンであり；Yは2価有機基を意味する）で示される少なくとも1種のジカルボン酸もしくはその誘導体、とを反応させることにより得られたポリアミド重合体。

(34) 前記ジカルボン酸が下記化合物群から選ばれたものである、請求項33記載のポリアミド重合体。

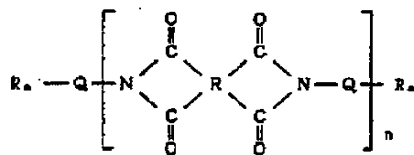
フタル酸；イソフタル酸；テレフタル酸；ビフェニル-3,3'-ジカルボン酸；ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸；ビス(3-カルボキシフェニル)メタン；ビス(4-カルボキシフェニル)メタン；2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン；ナフタレン-2,6-ジカルボン酸；ビス(3-カルボキシフェニル)エーテル；ビス(4-カルボキシ

フェニル) エーテル; ビス(3-カルボキシフェニル) スルフィド; ビス(4-カルボキシフェニル) スルフィド; ビス(3-カルボキシフェニル) スルホン; ビス(4-カルボキシフェニル) スルホン; 1,4-シクロヘキサジカルボン酸、ペンタン二酸; ヘキサン二酸; 1,4-フェニレンジエタン酸; 2,4-フランジカルボン酸; 1,4-ビス(4-カルボキシフェノキシ) フェニレン; 1,1-ビス(4-カルボキシフェニル) -1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン; ビス(4-カルボキシフェニル) メチルホスファン・オキシド; 4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン; 5-tert-ブチルイソフタル酸; 5-ブromoイソフタル酸; 5-クロロイソフタル酸; 5-フルオロイソフタル酸; 2,2-ビス(4-カルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン; 2,2-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン; および 1,1-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] -1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン。

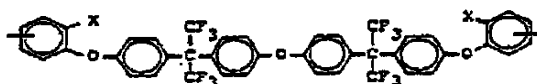
(式中、Xは水素またはハロゲンであり; Yは2価有機基を意味する) で示される少なくとも1種のジカルボン酸もしくはその誘導体、とを反応させることにより得られたコポリアミド重合体。  
(38) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項37記載のコポリアミド重合体。



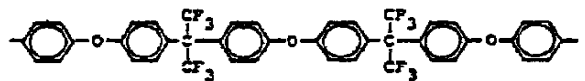
(39) 下記一般式で示される構造を有する付加型ポリイミドブレポリマー。



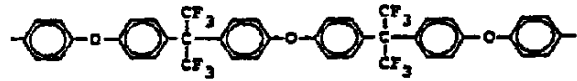
上記式中、nは0~4であり; Rは炭素数4以上の4価有機基を意味し; Qは、



(35) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項33記載のポリアミド重合体。

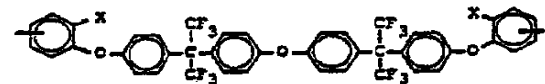


(36) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項34記載のポリアミド重合体。



(37) 一般式:  $H_2N-Q-NH_2$

(式中、Qは



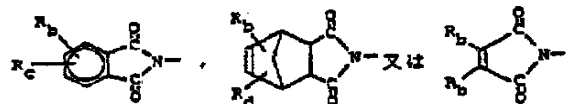
を意味し; そしてXは水素もしくはハロゲンである) で示されるフッ素含有ジアミンと、一般式:

$H_2N-A-NH_2$  (式中、Aは2価有機基を意味する) で示される少なくとも1種のジアミンと、一般式:

$XOOC-Y-COOX$

を意味し; Xは水素もしくはハロゲンであり;

R<sub>1</sub>は、

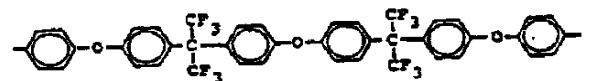


であり; ただし、R<sub>1</sub>は水素、ハロゲンもしくは低級(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)アルキル基; R<sub>2</sub>は  $H_2C=C-Z-$  ;

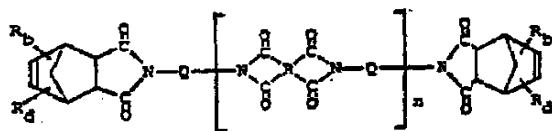
R<sub>3</sub>はHもしくはR<sub>4</sub>; R<sub>4</sub>はHもしくはCH<sub>3</sub>;

Zは-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>、ならびにtは0~4、をそれぞれ意味する。

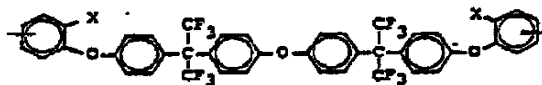
(40) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項39記載のポリイミドブレポリマー。



(41) 下記一般式で示される構造を有するビスナジミドブレポリマー。

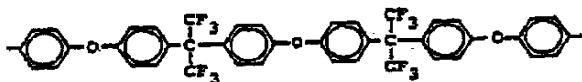


上記式中、nは0～4であり；Rは炭素数4以上の4価有機基を意味し；Qは、



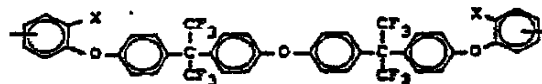
を意味し；Xは水素もしくはハロゲンである。

(42) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項41記載のビスナジミドプレポリマー。



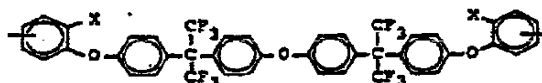
(43) ナジン酸エステルと、

一般式： $H_2N-Q-NH_2$ 。(式中、Qは



を意味し；そしてXは水素もしくはハロゲンである

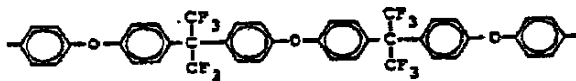
上記式中、nは0～4であり；Rは炭素数4以上の4価有機基を意味し；Qは、



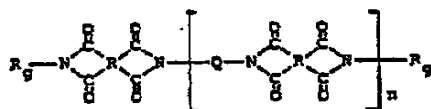
を意味し；Xは水素もしくはハロゲンであり；

R<sub>a</sub>は水素、ハロゲンもしくは低級(C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>)アルキル基である。

(48) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項47記載のビスマレイミドプレポリマー。



(49) 下記一般式で示される構造を有する付加型ポリイミドプレポリマー。



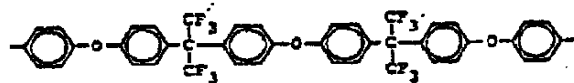
上記式中、nは1～5であり；Rは炭素数4以上の

る)で示されるフッ素含有ジアミンと、

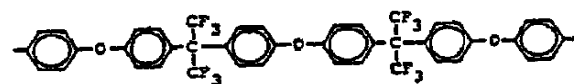
四カルボン酸二酸-二エステルと、を含有する組成物。

(44) プロピレングリコールメチルエーテルをさらに含有する、請求項43記載の組成物。

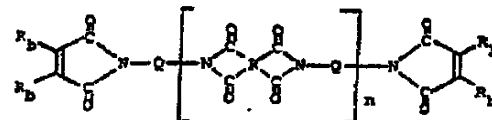
(45) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項43記載の組成物。



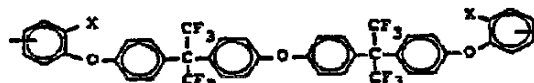
(46) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項44記載の組成物。



(47) 下記一般式で示される構造を有するビスマレイミドプレポリマー。

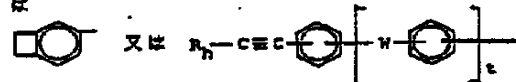


の4価有機基を意味し；Qは、



を意味し；Xは水素もしくはハロゲンであり；

R<sub>a</sub>は

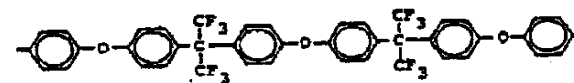


であり；R<sub>a</sub>はHまたは $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_1$ であり；

R<sub>1</sub>はH、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ または $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ であり；Wは

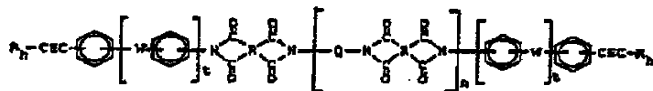
$-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ である。

(50) Qが下記構造で示される基を意味する、請求項49記載のポリイミドプレポリマー。

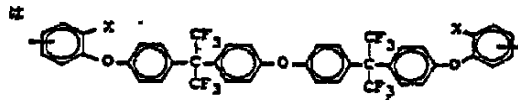


(51) 下記一般式で示される構造を有するアセチレン置換イミドオリゴマー。





上記式中、 $n$  は1～5であり； $t$  は0～4であり； $R$  は炭素数4以上の4価有機基を意味し； $Q$  は



を意味し； $X$  は水素もしくはハロゲンであり；

$R_1$  はHまたは  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_2$  であり； $R_2$  はH、

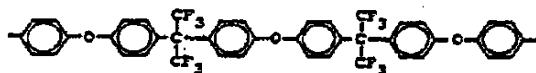
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ 、または  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$  で

あり； $W$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、

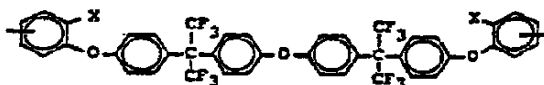
$-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、

である。

(52)  $Q$  が下記構造で示される基を意味する、請求項51記載のイミドオリゴマー。

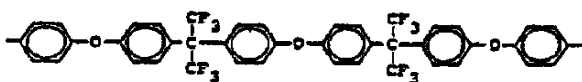


上記式中、 $n$  は1～5であり； $R$  は炭素数4以上の4価有機基を意味し； $Q$  は、



を意味し； $X$  は水素もしくはハロゲンである。

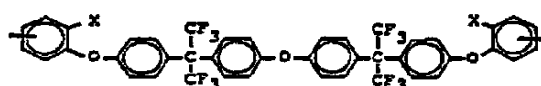
(56)  $Q$  が下記構造で示される基を意味する、請求項55記載のビス（アミノイミド）化合物。



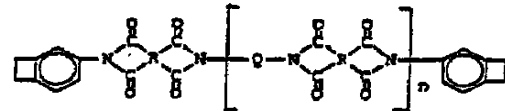
(57) エポキシ樹脂と請求項55記載のビス（アミノイミド）化合物とを含有する組成物。

(58) エポキシ樹脂と請求項56記載のビス（アミノイミド）化合物とを含有する組成物。

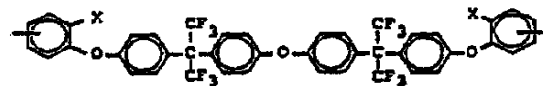
(59) エポキシ樹脂と、一般式：



(53) 下記一般式で示される構造を有するベンゾジクロブテン置換イミドオリゴマー。

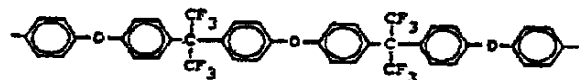


上記式中、 $n$  は1～5であり； $R$  は炭素数4以上の4価有機基を意味し； $Q$  は、

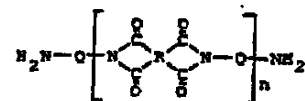


を意味し； $X$  は水素もしくはハロゲンである。

(54)  $Q$  が下記構造で示される基を意味する、請求項53記載のイミドオリゴマー。

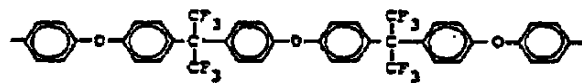


(55) 下記一般式で示される構造を有するビス（アミノイミド）化合物。



を意味し；そして $X$ は水素もしくはハロゲンである）で示される構造を有するフッ素含有ジアミンと、を含有する組成物。

(60)  $Q$  が下記構造で示される基を意味する、請求項59記載の組成物。



(61) 請求項1記載のポリイミドと、2以上の末端エチレン性不飽和基を含有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する感光性組成物。

(62) 請求項5記載のポリアミド酸重合体と、2以上の末端エチレン性不飽和基を含有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する感光性組成物。

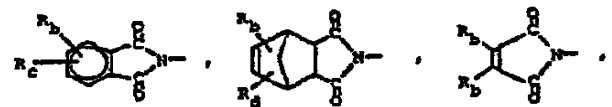
(63) 請求項5記載のポリアミド酸重合体と、感光性オルトキノンジアジドもしくはオルトナフトキノンジアジドとを含有する感光性組成物。

(64) 請求項39記載のポリイミドプレポリマーから得られたポリイミド重合体。

- (65) 請求項40記載のポリイミドプレポリマーから得られたポリイミド重合体。  
 (66) 請求項41記載のビスナジミドプレポリマーから得られたポリイミド重合体。  
 (67) 請求項42記載のビスナジミドプレポリマーから得られたポリイミド重合体。  
 (68) 請求項47記載のビスマレイミドプレポリマーから得られたポリイミド重合体。  
 (69) 請求項48記載のビスマレイミドプレポリマーから得られたポリイミド重合体。  
 (70) 請求項49記載のポリイミドプレポリマーから得られたポリイミド重合体。  
 (71) 請求項50記載のポリイミドプレポリマーから得られたポリイミド重合体。  
 (72) 請求項51記載のイミドオリゴマーから得られたポリイミド重合体。  
 (73) 請求項52記載のイミドオリゴマーから得られたポリイミド重合体。  
 (74) 請求項53記載のイミドオリゴマーから得られたポリイミド重合体。

- (75) 請求項54記載のイミドオリゴマーから得られたポリイミド重合体。  
 (76) 請求項1記載のポリイミド重合体から製造された物品。  
 (77) 請求項5記載のポリアミド重合体から製造された物品。  
 (78) 請求項9記載のポリアミド重合体から製造された物品。  
 (79) 請求項13記載のコポリアミド重合体から製造された物品。  
 (80) 請求項17記載のコポリイミドから製造された物品。  
 (81) 請求項29記載のポリアミド重合体から製造された物品。  
 (82) 請求項33記載のポリアミド重合体から製造された物品。  
 (83) 請求項37記載のコポリアミド重合体から製造された物品。  
 (84) 請求項39記載のポリイミドプレポリマーから製造された物品。

- (85) 請求項41記載のビスナジミドプレポリマーから製造された物品。  
 (86) 請求項47記載のビスマレイミドプレポリマーから製造された物品。  
 (87) 請求項49記載のポリイミドプレポリマーから製造された物品。  
 (88) 請求項51記載のイミドオリゴマーから製造された物品。  
 (89) 請求項53記載のイミドオリゴマーから製造された物品。  
 (90) 溶剤可溶性の熱可塑性ポリイミド重合体と、請求項89記載の付加型ポリイミドプレポリマーから得られた熱硬化ポリイミド重合体とを含有する、重合体組成物。  
 (91) 溶剤可溶性の熱可塑性ポリイミド重合体と、請求項49記載の付加型ポリイミドプレポリマーから得られた熱硬化ポリイミド重合体とを含有する、重合体組成物。  
 (92) 請求項1記載のポリイミド重合体と、下記構造:



(式中、 $R_1$ は水素、ハロゲンもしくは低級(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキル基； $R_2$ は  $H_2C=C-Z-$ ；



$R_3$ はHもしくは $R_4$ ； $R_4$ はHもしくは $CH_3$ ；

$R_5$ はHもしくは ； $R_6$ はH、

$-O-C_6H_5$ 、または $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_5$ ；

Wは  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、

$-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ もしくは $-C(CF_3)_2-$ ；

Zは $-(CH_2)_n-$ ；ならびにnは0~4をそれぞれ意味する)で示される反応性末端封鎖基を有する付加型ポリイミドモノマー、オリゴマーもしくはプレポリマーから得られた熱硬化ポリイミド重合体とを含有する重合体組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、融点が高く、溶解性が良く、誘電率が低く、熱安定性および熱酸化安定性に優れ、そして加工特性が改善された、新規なフッ素含有ポリイミド、ポリアミド酸/エステル、ポリアミド、付加型ポリイミドおよびイミドオリゴマーに関する。

## 〔従来の技術〕

ポリイミドは、その強靱さ、低密度、熱安定性、光安定性および機械的強度により、航空宇宙産業およびエレクトロニクス産業に広く使用されている。しかし、ポリイミドは加工が難しいことが認められている。この加工性の問題は、ポリイミドが慣用の一般樹脂のほとんどに不溶であることに原因がある。従って、安定性は小さいが、溶解性がより高いポリアミド酸中間体から製品を形成し、次いでイミド化することで目的とする最終製品を得ることが行われてきた。この方法の欠点は、ポリアミド酸のイミド化時に遊離した水により、最

終製品に望ましくないボイドもしくは要因不規則性（凹凸）が生ずるため、その機械的特性が低下することである。

別の方法は、反応性末端基を有する完全にイミド化したプレポリマーを利用する方法である。この方法では、イミド化時に生成する水は、プレポリマーの最終的な硬化の前に除去される。得られたポリイミド製品は通常は熱硬化プラスチックである。しかし、イミド化プレポリマーの溶解度は望ましい程度には達しない。

ジアミンもしくは二無水物のいずれかのモノマーにヘキサフルオロイソプロピリデン結合基を1個持っているポリイミドが優れた溶解特性を示すことが報告されている。いくつかの特許にこの種のジアミンから得られたポリイミドが開示されている。例えば、Rogersの米国特許第 3,356,648号には 2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンから製造されたポリイミドが開示され；DuPontらの米国特許第 4,692,925号には 2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロ

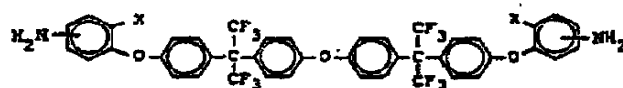
パンから製造されたポリイミドが開示され；Jonesらの米国特許第 4,111,905号には 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンから製造されたポリイミドが開示され；そしてJonesらの米国特許第 4,477,648号には 2,2-ビス[(2-ハロ-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンから製造されたポリイミドが開示されている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、溶解度および加工特性が改善されたポリイミドおよびポリアミドを提供することを旨としたものである。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、ポリイミドおよびポリアミドの溶解度および加工特性の改善が、重合体鎖に、2個のヘキサフルオロイソプロピリデン結合基を持っている新規な芳香族ジアミン化合物を導入することにより達成される。このジアミン化合物は下記一般式により示すことができる。



式中、Xは水素またはハロゲンである。好ましいジアミンは、4,4'-ビス[(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロイソプロピルジフェニルエーテルである。本発明のポリイミドは、上記ジアミンを四カルボン酸もしくはその誘導体と反応させることにより製造される。本発明のポリアミドは、上記ジアミンをジカルボン酸の酸塩化物と反応させることにより製造される。本発明のポリイミドは誘電率が低いことも判明した。

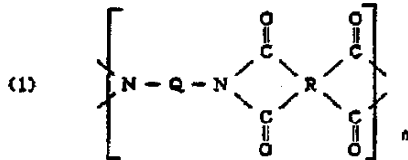
別の態様において、本発明により、新規なモノマー、オリゴマー、およびこれらの対応する付加型ポリイミド類も提供される。これらのモノマーおよびオリゴマーは、上記の新規なジアミンを二無水物ならびに芳香族エチニルアミン、ナジン酸無水物、ベンゾシクロブテン、もしくは無水マレイン酸などの反応性末端封鎖用化合物と反応させることにより合成される。得られたイミドモノマ

一およびオリゴマーは、次いで付加反応により硬化させることができる。

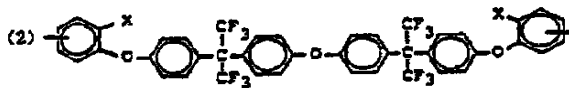
さらに別の態様において、本発明により、ポリマー樹脂物質の組成物、エポキシ樹脂硬化剤、マトリックス樹脂、複合材料、ラミネート、フィルム、繊維、接着剤、被覆、フォトレジストおよび成形品が提供される。

以下、本発明をより詳細に説明する。

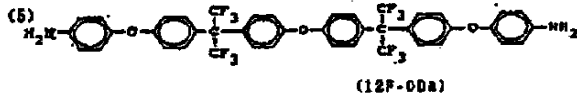
本発明のポリイミドは、下記一般式で示される構造の反復基を有することを特徴とする。



上記式中、 $n$  は反復基の数を意味し； $R$  は炭素数4以上の4価有機基を意味し； $Q$  は、



を意味し；そして $X$ は水素もしくはハロゲン、好



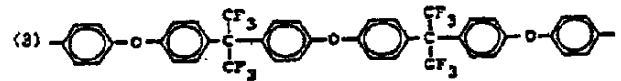
#### 実施例1

#### 4,4'-ビス[2-(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテルの合成

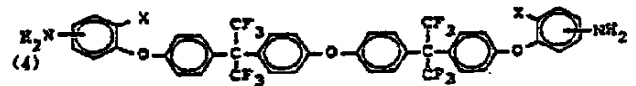
ステンレス鋼製の耐圧容器に、4,4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、フェノールおよびフッ化水素を少なくとも1:2:10のモル比で投入し、攪拌しながら100~170℃の温度に24~96時間加熱することにより、4,4'-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテルを合成する。フッ化水素を蒸発させて除去した後、固体残物をエタノールに溶解し、活性炭の存在下に濃縮させて精製する。濃縮した溶液から、融点が179~180℃の白色結晶性沈降が得られる。

ましくは水素である。

好ましい $Q$ は下記構造の基である。



本発明のポリイミドは、四カルボン酸またはその誘導体（例、エステルもしくは二無水物）と、一般式：



で示されるジアミンとを反応させることにより製造される。アミノ基がフェニル環上でエーテル結合基に対してメタ位に位置している場合には、 $X$ は水素である。アミノ基がパラ位に位置する場合には、 $X$ は水素もしくはハロゲンのいずれでもよい。好ましいハロゲンは塩素である。好ましいジアミンは、下記構造の化合物である。

攪拌機、温度計、冷却器、および窒素ガスシール装置を備えた2000mlの丸底フラスコに、ジメチルスルホキシド765 mlと、4,4'-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテル200 gとを入れる。この混合物を室温で溶解させると褐色溶液になる。5分間かけてナトリウムメトキシドの無水粉末39.75 gを添加して、二ナトリウム塩を生成させる。この混合物を温度を制御せずに約1時間攪拌する。1-クロロ-4-ニトロベンゼン196 gをジメチルスルホキシド250 mlに溶解した溶液を約30分間かけて添加する。得られた反応混合物を100℃に加熱し、この温度に約20時間保持した後、放冷する。次いで、反応溶液を4 lのビーカーに移す。攪拌しながら、600 mlのメタノールを上記溶液に滴下し、次に250 mlの蒸留水を滴下して、結晶化を促進させる。析出した結晶を濾別し、蒸留水で洗浄し、60℃の減圧乾燥器で一晩乾燥する。生成物として、不完全に乾燥した粗製の4,4'-ビス[2-(4-ニトロフェニル)ヘキサフルオロイソ

プロピル]ジフェニルエーテル 315 g が得られる。

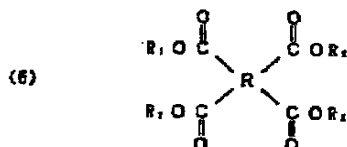
容量2000mlの三角フラスコに上記粗製反応生成物 315 g とアセトン410 ml とを入れる。この混合物を加熱して粗製生成物を溶解させ、次いで精濾化処理する。得られた熱溶液にイソプロパノール 700 ml を加える。この溶液を10℃に冷却し、析出した沈殿を濾別し、イソプロパノールで洗浄する。乾燥後の生成物は、上記ジニトロ生成物190.6 g である。

500 mlのPARRビンに、酢酸エチル300 ml、上記ジニトロ化合物86 g、および3%Pd/炭素触媒5 gを入れる。このビンを真空でバージした後、水素化装置に入れる。その後、ビンを水素で2回バージする。攪拌下に、反応混合物を加熱し、約70℃に保持し、水素の吸収が停止するまで約1時間半の間約70 psi (3.5 kg/cm<sup>2</sup>) の水素加圧下に保持する。次いで、室温に放冷する。触媒を濾去し、酢酸エチル200mlで洗浄する。次いで、酢酸エチルを蒸発させると、シロップ状粗生成物92.5 g が得る。このシロップを175 mlのイソプロパノールに

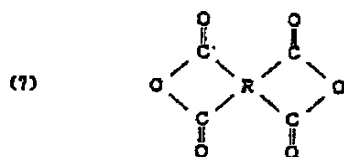
溶解させる。得られた溶液に32%塩酸15 g を滴下して、アミン塩酸塩を生成させる。この混合物を10℃に冷却し、析出した沈殿を濾別し、50mlのイソプロパノールで洗浄し、乾燥する。得られたアミン塩酸塩を次いで3000mlの蒸留水に再スラリー化させ、50%水酸化ナトリウム約5 g でpHを11に調整する。pHを11に維持しながら、スラリーを一晩攪拌して、遊離ジアミンを生成させる。ジアミンを濾別し、100 mlの蒸留水で洗浄し、減圧乾燥器で乾燥する。生成物は、乾燥4,4'-ビス[2-(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテル73.9 g (ジニトロ化合物からの収率約90%) である。

Xがハロゲンであるジアミンは、上記方法において、1-クロロ-4-ニトロベンゼンの代わりに、モル当量の3,4-ジハロニトロベンゼン(例、3,4-ジクロロニトロベンゼン 129.9 g)を使用することにより得ることができる。

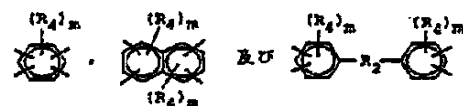
上記一般式(4)のジアミンは、一般式：



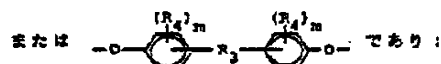
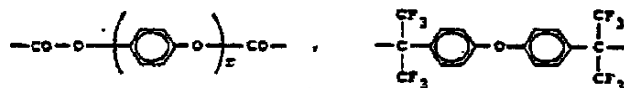
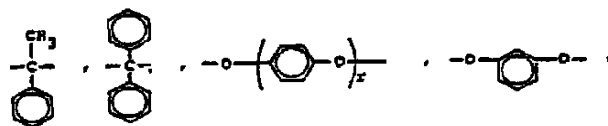
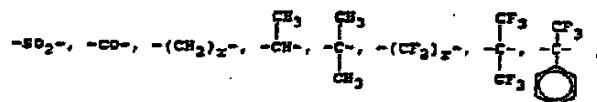
で示される四カルボン酸もしくはエステル、または一般式：



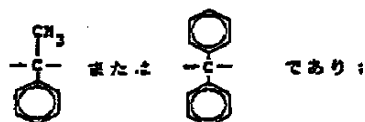
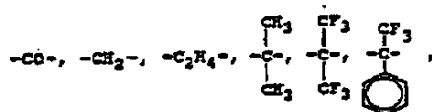
で示される二無水物(式中、Rは炭素数4以上の4価有機基を意味し、R<sub>1</sub>は水素もしくは1価有機基を意味する)と反応させることができる。好ましいR基は、フェニレンもしくはナフタレン基などの芳香族部分を含有し、またハロゲン、ヒドロキシ、低級(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキル、もしくは低級(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルコキシ基を含有していてもよい。好ましいR基は下記の群から選ばれたものである。



式中、R<sub>2</sub>は炭素-炭素結合、-O-、-S-



ただし、R<sub>2</sub>は炭素-炭素結合、-S-、-SO<sub>2</sub>-、



R<sub>1</sub>は、ハロゲン、ヒドロキシ、低級 (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) アルキルまたは低級 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) アルコキシ基であり；mは0~2、好ましくはmは0であり；rは1~4であり；sは1~5である。

本発明に使用するのに好適な四カルボン酸二無水物の例を次に列記する。

1,2,4,5-ベンゼン四カルボン酸二無水物；

1,2,3,4-ベンゼン四カルボン酸二無水物；

1,4-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン二無水物；

1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン二無水物；

1,2,4,5-ナフタレン四カルボン酸二無水物；

1,2,5,6-ナフタレン四カルボン酸二無水物；

4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物；

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物；

ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物；

4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物；

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物；

3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物；

2,2',3,3'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物；

2,3,3',4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物；

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ) ベンゾフェノン二無水物；

ビス(2,3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物；

1,4,5,8-ナフタレン四カルボン酸二無水物；

2,3,6,7-ナフタレン四カルボン酸二無水物；

2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-四カルボン酸二無水物；

2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-四カルボン酸二無水物；

2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-四カルボン酸二無水物；

3,3',4,4'-ジフェニル四カルボン酸二無水物；

2,2',3,3'-ジフェニル四カルボン酸二無水物；

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニル二無水物；

ビス(2,3-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物；

4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルエーテル二無水物；

4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルエーテル二無水物；

ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) スルフィド二無水物；

ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物；

1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物；

1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物；

1,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物；

2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物；

2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物；

2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物；

2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物；

4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3,4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニル-2,2-プロパン二無水物；

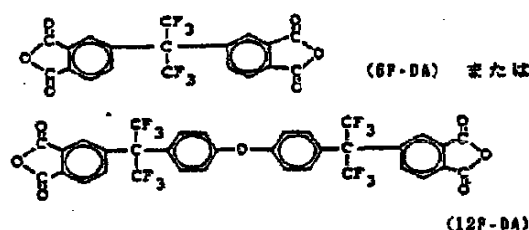
2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)

-3,5-ジメチル)フェニル]プロパン二無水物;  
 1,2,3,4-ブタン四カルボン酸二無水物;  
 1,2,3,4-シクロペンタン四カルボン酸二無水物;  
 2,3,4,5-チオフエン四カルボン酸二無水物;  
 2,3,4,5-ピロリジン四カルボン酸二無水物;  
 2,3,5,6-ピラジン四カルボン酸二無水物;  
 1,8,9,10-フェナントレン四カルボン酸二無水物;  
 3,4,9,10-ペリレン四カルボン酸二無水物;  
 2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物;  
 1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物;  
 1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン二無水物;  
 2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物;  
 1,1-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン二無水物;および  
 以上の混合物。

少なくとも2種類の好適な四カルボン酸もしくはその誘導体からなる混合物を上記一般式(4)で示されるジアミンと反応させて、コポリイミドを製造することもできる。

当業者であれば、ポリイミドの製造に対して、上に列記した二無水物化合物の四カルボン酸(テトラカルボン酸)または酸エステルを使用することもできることは理解されよう。このような四カルボン酸もしくはその誘導体は市販品を手に入れるか、あるいは公知方法により合成することができる。例えば、Heathらの米国特許第3,847,887号およびHawsonの米国特許第4,650,850号は、それぞれビス(エーテル無水物)およびビス(ジアルキル芳香族エーテル無水物)の合成を示している。フッ素含有二無水物の製造については、Gordonの米国特許第3,310,573号およびCritchleyらの米国特許第3,649,601号に開示されているので参照されたい。

好ましいポリイミドは上記構造式(5)で示されるジアミンと下記一般式:



で示される二無水物とから得られたものである。

12F-DAの二無水物は、次の方法で合成できる。

#### 実施例2

4,4'-ビス[2-(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテル二無水物の合成

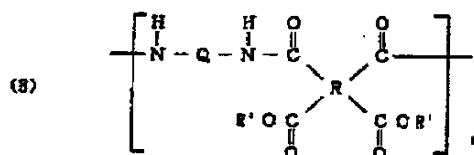
ステンレス鋼製反応器に4,4'-ビス(2-ヒドロキシ-~~フェニル~~ヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、*o*-キシレンおよびラウ化水素を少なくとも1:2:10のモル比で投入する。反応器を密閉して反応混合物を100~170℃の温度で自生圧力下に24~96時間攪拌する。80℃でフッ化水素を蒸発させた後、反応器の内容物を水に投入する。生成した有機層を分離し、塩化メチレンで

希釈し、塩化カルシウムにより乾燥する。溶液を蒸発させた後、残留する粗生成物をクロロホルム中で活性炭処理し、濾過して、再結晶する。生成物の4,4'-ビス[2-(3,4-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテルの融点は139~141℃である。こうして得られたジフェニルエーテルを酢酸に溶解し、ガラス製耐圧容器に入れる。 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}(\text{OAc}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HBr}$ および酢酸からなる溶液を触媒量で添加する。この反応混合物を7.5 barの酸素圧力下で180℃に昇温させる。約90℃で発熱反応が始まり、酸素の吸収が起こる。180℃に2時間加熱して反応を終了させる。反応生成物を次いで、少量のシュウ酸2水塩を酢酸に溶解した溶液で処理する。混合物を還流温度に2時間加熱した後、溶液を濾過する。酢酸と水を溜去する。残渣に無水酢酸を加え、溶液を120℃に1時間加熱する。室温に冷却後、析出した結晶性生成物を単離し、酢酸と無水酢酸との混合物で3回洗浄し、減圧乾燥して、4,4'-ビス[2-(3,4-ジカルボキシフェニル)

ル) ヘキサフルオロイソプロピル] ジフェニルエーテル二無水物を得る。融点 168~170 °C。

本発明のポリイミドの好ましい製造方法は、まずジアミンと四カルボン酸もしくは誘導体(例、二無水物)とを、有機溶媒中で、好ましくは実質的に無水条件下に、少なくとも50%の対応するポリアミド酸を生成させるのに十分な濃度および時間で反応させることによりポリアミド酸を製造し、次いでこのポリアミド酸をポリイミドに転化させることからなる方法である。ジアミンと二無水物との好適な反応条件は、いずれもRogersの米国特許第 3,356,648号および第 3,959,350号に詳述されている。中間体のポリアミド酸は、エステル化によりポリアミドエステルとすることもできる。

ポリアミド酸/エステルは下記一般式で示される構造を有する。



れかの方法により目的とするポリイミドに転化させる：ポリアミド酸溶液をイミド化が実質的に完了するまで加熱する；またはポリアミド酸溶液を、触媒と共に、もしくは触媒を使用せずに、脱水剤と混合し、必要により得られた混合物をイミド化が実質的に完了するまで加熱する。BLO 溶媒の使用により、N-メチルピロリドン(NMP) のような溶媒を使用した場合に一般に認められるポリアミド酸と溶媒との錯体の生成を避けることができ、実質的に均一な皮膜を得るための溶媒の除去をより低温(250°C以下)で行うことができるという利点を得られる。ジグリムとの混合溶媒とする場合、BLO とジグリムとの混合体積比は好ましくは約10:90~90:10、より好ましくは約40:60~60:40の範囲内である。

次の実施例は、本発明の例示である。

### 実施例3

冷却器、温度計、攪拌機および窒素ガスシール装置を取りつけ、窒素パージされた250 mlの反応装置に、窒素雰囲気下で4,4'-ビス[2-(4-ア

上記式中、nは反復数の数を意味し；Rは上に定義した4価有機基であり；R'は水素もしくは1価有機基を意味し；Qは一般式(2)で示される2価基を意味する。好ましくは、Qは(3)式で示される構造を有する。ポリアミド酸は、ポリイミドの製造に有用であるほか、オレフィン性不飽和モノエポキシドのような熱重合性もしくは光重合性化合物とエステル化させることにより、フォトレジスト組成物に有用なポリアミドエステルを製造することもできる。

このポリアミド酸/エステルを環化させて、ポリイミドを生成させることもできる。ポリイミドへの転化は、上記のRogersの米国特許に記載されているように、熱処理、化学処理もしくはその両者により行うことができる。

ポリイミドの好適な製造方法は、ジアミンと二無水物とを、γ-ブチロラクトン(BLO) 溶媒中あるいはBLO とジグリムのような別の溶媒との混合溶媒中で反応させる方法である。得られた生成物はポリアミド酸であり、これを次いで次のいづ

ミノフェノキシフェニル) ヘキサフルオロイソプロピル] ジフェニルエーテル(以下、"12F-ODA"と略記)16.72 g (0.02モル) を、残留したN-メチルピロリドン(NMP) 50 gと共に投入する。この混合物を攪拌すると透明な溶液になる。得られた透明な微淡黄色溶液に、攪拌を続けながら、4,4'-ビス[2-(3,4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロイソプロピル] ジフェニルエーテル二無水物(以下、"12F-DA"と略記) 15.24 g (0.02モル) を添加する。反応混合物にNMP 78 gを加えた後、室温で一晩攪拌する。得られたポリアミン酸は、ジメチルアセトアミド(DMAc)中、25°Cにおいて0.5 g/dl濃度で測定して0.60 dl/gの対数粘度を示す。このポリアミン酸溶液 140 gに無水酢酸 36.00 gおよび3-ピコリン3.60 gを添加する。反応混合物を室温で約6時間攪拌し、生成したポリイミドをメタノール中で析出させ、濾過により単離し、別のメタノールで洗浄し、85°Cの減圧乾燥器で一晩乾燥する。この生成物は、アセトン、DMAc、ジグリム、MEK、NMP、THF、クロロホ



ルム、BLO の各溶媒に可溶である。

BLO /ジグライムの体積比50/50の混合溶媒に前記ポリイミドを固形分20重量%で含有する溶液からフィルムを調製し、350℃までの段階加熱により硬化させる。微黄色透明、可視性、自立性の強靱なフィルムが得られる。そのガラス転移温度( $T_g$ )は示差走査熱量法(DSC)で測定して222℃であり、5重量%減量温度は熱重量分析法(TGA)で測定して527℃である。引張強度は、室温で約11,800 psiである。引張弾性率は室温で約284 Ksi、破断点伸びは室温で約9%、極限酸素指数は46である。ヒューレット・パッカード自動化ネットワーク・アナライザーにより8~12 GHzの周波数範囲について室温で測定した誘電率は2.45である。

#### 実施例4

冷却器、温度計、攪拌機および窒素ガスシール装置を取りつけ、真空バージされた250 mlの反応装置に、窒素雰囲気下で4,4'-ビス[2-(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロイソア

ロビル]ジフェニルエーテル(12F-ODA) 12.54 g (0.015モル)を、残留したN-メチルピロリドン(NMP) 40 gと共に投入する。この混合物を攪拌すると透明な溶液になる。得られた溶液に、攪拌を続けながら、2,2'-ビス(3,4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(以下、"6F-DA"と略記) 6.66 g (0.015モル)を加える。反応混合物にNMP 36.8 gを加えた後、室温で一晩攪拌する。得られたポリアミン酸は、ジメチルアセトアミド(DMAc)中、25℃において0.5 g/dl濃度で測定して0.62 dl/gの対数粘度数を示す。このポリアミン酸溶液85 gに無水酢酸22 gおよび3-ビコリン 2.2 gを加える。反応混合物を室温で約6時間攪拌し、生成したポリイミドをメタノール中で析出させ、濾過により分離し、別のメタノールで洗浄し、85℃の減圧乾燥器で一晩乾燥する。この生成物は、アセトン、DMAc、ジグライム、NEK、NMP、THF、クロロホルム、BLOの各溶媒に可溶である。

BLO /ジグライムの体積比で50/50の混合溶媒

に前記ポリイミドを固形分15重量%で含有する溶液から、フィルムを調製し、350℃までの段階加熱により硬化させる。微黄色透明、可視性、自立性の強靱なフィルムが得られる。そのガラス転移温度( $T_g$ )は、示差走査熱量法(DSC)で測定して226℃であり、5重量%減量温度は熱重量分析法(TGA)で測定して525℃である。引張強度は、室温で約11,100 psiである。引張弾性率は室温で約296 Ksi、破断点伸びは室温で約11%、極限酸素指数は46である。ヒューレット・パッカード自動化ネットワーク・アナライザーにより8~12 GHzの周波数範囲について室温で測定した誘電率は、2.46である。

#### 実施例5~8

実施例3に記載の方法に従って、12F-ODA ジアミンを下記の二無水物と反応させることにより、ポリイミドを調製する：

- 1,2,4,5-ベンゼン四カルボン酸二無水物(PMDA)、
- 3,3',4,4'-ジフェニル四カルボン酸二無水物(BPDA)、

- 3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物(BTDA)、および
- ビス(3,4'-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(OPDA)。

得られたポリイミドの特性を次の第1表に示す。

第1表

実施例No	5	6	7	8
二無水物	PMDA	BPDA	BTDA	OPDA
12-ODA/二無水物比 (mmole/mmole)	20/20	20/20	20/20	15/15
対数粘度数(ポリアミン酸) (dl/g, 25℃, DMAc中)	0.93	0.77	0.72	0.88
対数粘度数(ポリイミド) (dl/g, 25℃, DMAc中)	—	0.66	0.62	0.71
ガラス転移温度(℃)	260	240	227	242
空气中5wt%減量温度(℃)	520	520	530	520
室温引張強度(psi)	7800	15500	11800	12000
室温引張弾性率(Ksi)	240	330	350	330
破断点伸び(%)	15.2	9.8	6.5	7.7

これらのポリイミドは、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジグライ

ム、メチルエチルケトン(MEK)、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、クロロホルム、ブチロラクトン(BLO)、ジメチルスルホキシド(DMS)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの溶液に良好な溶解性を示す。

本発明のポリイミドは、圧縮成形もしくは射出成形などの標準的な成形法を用いて成形することで、安全マスク、風防もしくは自動車フロントパネル、電子回路基板、航空機の窓などの熔融成形品を製造することができる。また、本発明のポリイミドは、黒鉛、黒鉛繊維、二硫化モリブデンおよびPTFEなどを配合すると、ピストンリング、弁座、ベアリング、およびシールなどに有用な自己潤滑性耐摩耗表面を形成することもできる。さらに、ガラス繊維、黒鉛繊維もしくはホウ素繊維などの繊維を配合すると、ジェットエンジン部品などの高強度構造部材用の成形材料を形成することもできる。本発明のポリイミドはまた、摩耗材料を配合して高温ブレーキ部材用の成形材料を形成したり、あるいはダイヤモンドなどの摩耗材料を

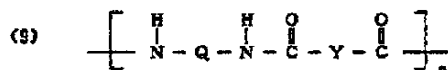
配合して高速研削砥石車の製造にも使用できる。

本発明のポリイミドはフィルム状に拉伸することができ、得られたフィルムは電線およびケーブル被覆材料、モータスロット・ライナー、可溶性印刷回路基板などとして有用である。本発明のポリイミドはアルミニウムもしくは二酸化ケイ素などの基板上の皮膜として使用することもできる。本発明のポリイミドはまた、電磁ワイヤー用の高温被覆、各種電子部品用の浸漬被覆、ガラス、金属およびプラスチック基体上の保護被覆、耐摩耗性被覆、および微細電子部品製造に使用するためのフォトレジスト被覆を製造するのに使用することができる。

本発明のポリイミドはさらに、航空宇宙用構造材料もしくは電気回路の接合用の高温接着剤の製造、銀もしくは金などの導電性充填材を配合した場合には微細電子部品の製造に有用な導電性接着剤の製造、あるいはガラス、金属もしくはプラスチック基体の接着剤の製造にも使用することができる。

本発明のポリイミドはまた、複合体およびラミネート製造用のワニス組成物もしくはマトリックス樹脂として使用することもできる。ワニス組成物およびマトリックス樹脂は、ガラスもしくは石英クロス、あるいは黒鉛もしくはホウ素繊維に含浸させて、レードーム、印刷回路基板、放射線腐蝕薬物容器、タービン羽根、航空宇宙用構造部品、もしくは高温性能、不燃性および優れた電気特性を必要とするその他の構造部品の製造に使用することもできる。

本発明のポリイミドは、下記構造の反復基を有することを特徴とする。



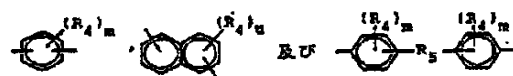
式中、nは反復基の数を意味し；Yは2価有機基を意味し；Qは(2)式で示される2価基を意味する。好ましくは、Qは(3)式で示される構造を有する。

本発明のポリイミドは、ジカルボン酸の酸塩化物物を(4)式で示されるジアミンと反応させること

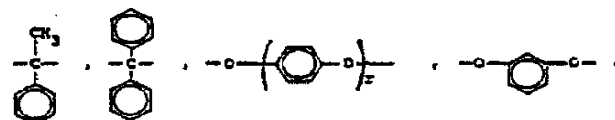
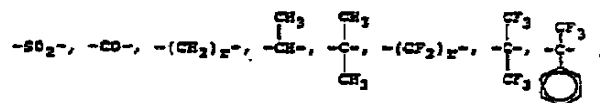
により製造される。この反応に使用するジカルボン酸は次の一般式で示されるものである。

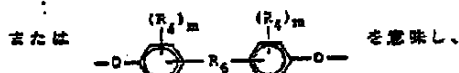
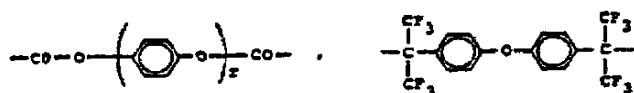


上記式中、Xは水素またはハロゲンであり；Yは2価有機基、好ましくは芳香族部位を含有する2価有機基を意味する。好ましくは、Yは下記の群から選ばれた基である。

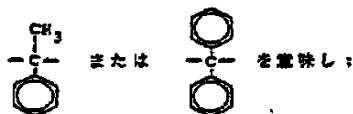
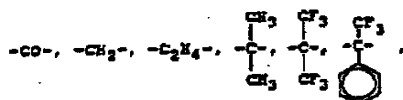


式中、R<sub>4</sub>は炭素-炭素結合、-O-、-S-、





ただし、 $\text{R}_6$ は炭素-炭素結合、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、



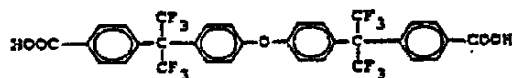
$\text{R}_6$ はハロゲン、ヒドロキシ、低級 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ) アルキルもしくは低級 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ) アルコキシ基を意味し； $m$ は0~4、好ましくは0であり； $x$ は1~4； $n$ は1~5； $u$ は0~6、好ましくは0である。

本発明のポリアミドの製造方法に使用するのに適したジカルボン酸の例を次に列記する。

チルイソフタル酸；5-ブプロイソフタル酸；5-クロロイソフタル酸；5-フルオロイソフタル酸；2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン；2,2-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン；1,1-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン；およびこれらの混合物。

2種以上のジカルボン酸の混合物を(4)式のジアミンと反応させてコポリアミド製造することもできる。

好ましいポリアミドは、(5)式で示されるジアミンと2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンまたは次式で示されるジカルボン酸の酸塩化物とから製造されるものである。



(12F-DCA)

2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフ

フタル酸；イソフタル酸；テレフタル酸；ビフェニル-3,3'-ジカルボン酸；ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸；ビス(3-カルボキシフェニル)メタン；ビス(4-カルボキシフェニル)メタン；2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン；ナフタレン-2,6-ジカルボン酸；ビス(3-カルボキシフェニル)エーテル；ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル；ビス(3-カルボキシフェニル)スルフィド；ビス(4-カルボキシフェニル)スルフィド；ビス(3-カルボキシフェニル)スルホン；ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン；1,4-シクロヘキサジカルボン酸、ペンタン二酸；ヘキサン二酸；1,4-フェニレンジエタン酸；2,4-フランジカルボン酸；1,4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)フェニレン；1,1-ビス(4-カルボキシフェニル)-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン；ビス(4-カルボキシフェニル)メチルホスファート；4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン；5-tert-ブ

ルオロプロパンおよびその対応する二酸塩化物の合成は、Kwolekの米国特許第3,328,352号に記載されている。

12F-DCAは次の実施例に述べる方法で製造することができる。

#### 実施例9

#### 4,4'-ビス[2-(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテルの合成

清浄な乾いたステンレス鋼製オートクレーブに、4,4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、トルエンおよびフッ化水を少なくとも1:2:10のモル比で装入した後、密閉し、100~170℃の温度で24~96時間加熱する。次いで、オートクレーブを80℃でガス抜きし、フッ化水を蒸発させる。室温に冷却後、塩化メチレンを添加し、反応混合物を水に投入する。有機層を分離し、水で2回洗浄し、塩化カルシウムにより乾燥する。溶媒を留去し、残渣をエタノールから再結晶すると、4,4'-ビス[2

-(4-メチルフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテルが得られる。融点89~90℃。

この4,4'-ビス[2-(4-メチルフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテルを酢酸に溶解する。Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Hn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O および HBrを酢酸に溶解して調製した触媒を次いで添加する。反応は、ガラス製耐圧容器内で混合物を6.5 barの酸素圧力下で180℃まで昇温させることにより行う。酸素の吸収が終了した後、反応容器の内容物を蒸留装置に取り出し、酢酸を留去する。残液を室温に冷却し、析出した結晶性生成物を漏斗型濾過装置で捕集する。酢酸および水で数回洗浄した後、得られた4,4'-ビス[2-(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテルを減圧乾燥する。融点238~240℃。

酸塩化物の合成は、4,4'-ビス[2-(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテルの塩化チオニル中のスラリー

に数滴のジメチルホルムアミドを添加することにより行う。この混合物を塩化水素の発生が止まるまで連続加熱する。過剰の塩化チオニルを蒸発除去する。トルエンを添加して、残留する塩化チオニルを留去する。溶液を蒸発させ、得られた極生成物をn-ヘキサンから再結晶させる。得られた酸塩化物の融点は145~146℃である。

本発明のポリアミドは、界面もしくは溶液重合法により、12P-ODAのようなジアミンを酸塩化物と低温(100℃以下)で反応させることによって製造することができる。これらの方法は、Nagatの米国特許第2,831,834号およびKwolekの米国特許第3,063,986号に詳述されている。

以下の実施例も本発明の例示である。特に指定しない限り、実施例に報告した対数粘度数は、ジメチルアセトアミド中25℃、0.5 g/dl濃度で測定したものである。

#### 実施例10

ブレンダに水37.5ml、テトラヒドロフラン37.5 ml、12P-ODA 4.18 g (0.005モル)、炭酸水素ナト

リウム1.06 g、および塩化ベンジルトリエチルアンモニウム 0.1 gを入れる。ブレンダの内容物を5分間急速攪拌する。塩化イソフタロイル 1.015 g (0.005モル)をテトラヒドロフラン22.5 mlに溶解した溶液を3分間で添加する。エマルションが生成し、これを10分間攪拌する。その後、300 mlの水を添加してポリマーを析出させる。この混合物をさらに10分間攪拌した後、ブフナー漏斗で濾過し、水洗し、90~100℃で一晩減圧乾燥する。ポリマーの収量はほぼ定量的である。得られたポリマーの対数粘度数は、ジメチルアセトアミド中(0.5%、25℃)で0.76 dl/gであり、そのガラス転移温度(Tg)は221℃である。

#### 実施例11~17

実施例9に記載の方法に従って、12P-ODAジアミン0.005モルを下記のジカルボン酸塩化物を反応させることにより、第2表に示したポリアミドを製造する。

第2表

実施例 No.	ジカルボン酸	対数 粘度数 (dl/g)	ガラス 転移温 度(℃)
11	2,2'-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)ヘキサフルオロロパン(0.005モル)	0.98	240
12	4,4'-ビス[2-(4-クロロカルボニルフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテル(0.005モル)	0.27	191
13	オキシジフタロイルクロリド(0.005モル)		
14	1,4'-ビス(4-クロロカルボニルフェノキシ)ベンゼン(0.005モル)		
15	ナフタレン-2,6-ジカルボニルクロリド(0.005モル)		
16	イソフタロイルクロリド(0.0025モル)+テレフタロイルクロリド(0.0025モル)		
17	テレフタロイルクロリド(0.005モル)		

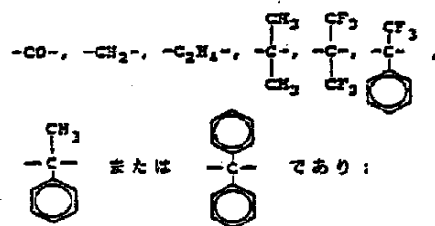
本発明のポリアミドは、フィルムおよび繊維の成形に特に有用である。このポリアミドはまた、被覆および塗料組成物にも有用である。本発明のポリアミドはガラス転移温度温度が低く、ジメチ

ルアセトアミド、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ブチロラクトンなどの溶媒に高い溶解度を示す。この特性の組合せにより、このポリアミドの溶媒からのフィルム溶解もしくは乾式紡糸が非常に容易となり、得られたフィルムもしくは繊維を比較的低温で延伸して配向させることが可能となる。

本発明によりまた、新規なコポリアミド、コポリアミド酸/エステル、およびコポリイミドも提供される。これらのコポリマーは、ジカルボン酸もしくはテトラカルボン酸もしくはこれらの誘導体を、(4)式で示される少なくとも1種のジアミンと、一般式：



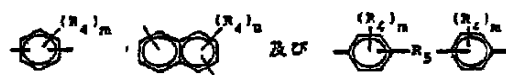
(式中、Aは、好ましくは芳香族部分を含有する、2価有機基を意味する)で示される少なくとも1種のジアミンと反応させることにより得られる。好ましいA基は、下記の群から選ばれるものである。



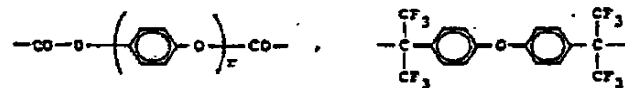
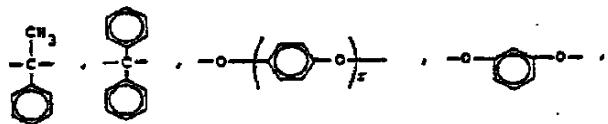
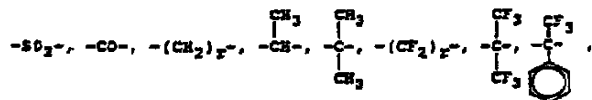
R<sub>4</sub>は、ハロゲン、ヒドロキシ、低級(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)アルキルまたは低級(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)アルコキシ基であり；mは0~4、好ましくは0であり；rは1~4であり；sは1~5であり；uは0~6、好ましくは0である。

本発明に使用するのに好適なジアミンの例を次に列記する。

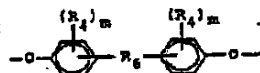
m-フェニレンジアミン；p-フェニレンジアミン；1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン；4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン；1,2-ビス(4-アミノフェニル)エタン；1,1-ビス(4-アミノフェニル)エタン；2,2'-ジアミノ-ジエチルスルフィド；ビス(4-アミノフェニル)スルフィド；2,4'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド；ビス(3-アミノフェニル)スルホン；ビス(4-アミノフェニル)スルホン；4,4'-ジアミノ-ジベンジルスルホキシド；ビス(4-アミノフェニル)エーテル；ビス(3-アミノフェニル)エーテル；ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン；ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン；ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキシド；ビス(4-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキシド；ビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミン；ビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン；1,2-ジアミノ-ナフタレン；1,5-ジアミノ-ナフタレン；1,6-ジアミノ-ナフタレン；1,7-ジアミノ-ナフタレン；1,8-ジアミノ-ナフタレン；2,3-ジアミノ-ナフタレン；2,6-ジアミノ-ナフタレン；1,4-ジアミノ-2-メチル-ナフタレン；1,5-ジアミノ-2-メチル-ナフタレン；1,3-ジアミノ-2-フェニル-ナフタレン；4,4'-ジアミノ-ビフェニル；3,3'-ジアミノ-ビフェニル；3,3'-ジクロ



上記式中、R<sub>5</sub>は炭素-炭素結合、-O-、-S-



または



ただし、R<sub>4</sub>は炭素-炭素結合、-S-、-SO<sub>2</sub>-、

D；2,4'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド；ビス(3-アミノフェニル)スルホン；ビス(4-アミノフェニル)スルホン；4,4'-ジアミノ-ジベンジルスルホキシド；ビス(4-アミノフェニル)エーテル；ビス(3-アミノフェニル)エーテル；ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン；ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン；ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキシド；ビス(4-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキシド；ビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミン；ビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン；1,2-ジアミノ-ナフタレン；1,5-ジアミノ-ナフタレン；1,6-ジアミノ-ナフタレン；1,7-ジアミノ-ナフタレン；1,8-ジアミノ-ナフタレン；2,3-ジアミノ-ナフタレン；2,6-ジアミノ-ナフタレン；1,4-ジアミノ-2-メチル-ナフタレン；1,5-ジアミノ-2-メチル-ナフタレン；1,3-ジアミノ-2-フェニル-ナフタレン；4,4'-ジアミノ-ビフェニル；3,3'-ジアミノ-ビフェニル；3,3'-ジクロ

ロ-4,4'-ジアミノ-ビフェニル; 3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル; 3,4'-ジメチル-3',4'-ジアミノ-ビフェニル; 3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノ-ビフェニル; 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル; 2,4-ジアミノ-トルエン; 2,5-ジアミノ-トルエン; 2,6-ジアミノ-トルエン; 3,5-ジアミノ-トルエン; 1,3-ジアミノ-2,5-ジクロロ-ベンゼン; 1,4-ジアミノ-2,5-ジクロロ-ベンゼン; 1-メトキシ-2,4-ジアミノ-ベンゼン; 1,4-ジアミノ-2-メトキシ-5-メチル-ベンゼン; 1,4-ジアミノ-2,3,5,6-テトラメチル-ベンゼン; 1,4-ビス(2-メチル-4-アミノ-ベンチル)-ベンゼン; 1,4-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノ-ベンチル)-ベンゼン; 1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)-ベンゼン; a-キシリレンジアミン; b-キシリレンジアミン; p-キシリレンジアミン; 3,3'-ジアミノ-ベンゾフェノン; 4,4'-ジアミノ-ベンゾフェノン; 2,6-ジアミノ-ピリジン; 3,5-ジアミノ-ピリジ

ン; 1,3-ジアミノ-アダマンタン; 3,3'-ジアミノ-1,1'-ジアダマンタン; ビス(4-アミノ-シクロヘキシル)メタン; 1,5-ジアミノ-ペンタン; 1,6-ジアミノ-ヘキサン; 1,7-ジアミノ-ヘプタン; 1,8-ジアミノ-オクタン; 1,9-ジアミノ-ノナン; 1,10-ジアミノ-デカン; 1,7-ジアミノ-3-メチル-ヘプタン; 1,7-ジアミノ-4,4-ジメチル-ヘプタン; 2,11-ジアミノ-ドデカン; 1,3-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン; 1,3-ジアミノ-2,2-ジメチルプロパン; 1,6-ジアミノ-3-メトキシヘキサン; 1,6-ジアミノ-2,5-ジメチル-ヘキサン; 1,7-ジアミノ-2,5-ジメチル-ヘプタン; 1,9-ジアミノ-5-メチル-ノナン; 1,4-ジアミノ-シクロヘキサン; 2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール; N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズアミド; 4-アミノフェニル-3-アミノベンゾエート; 2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン; 2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロ

ロパン; 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン; 2,2-ビス[4-(2-クロロ-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン; 1,1-ビス(4-アミノフェニル)-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン; 1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン; 1,4-ビス(3-アミノフェニル)ブター-1-エン-3-イン; 1,3-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン; 1,5-ビス(3-アミノフェニル)デカフルオロペンタン; ならびにこれらの混合物。

好ましくは、(4)式のジアミンと(11)式のジアミンとのモル比は、約10:90ないし約99:1、より好ましくは約50:50ないし約99:1の範囲内とする。

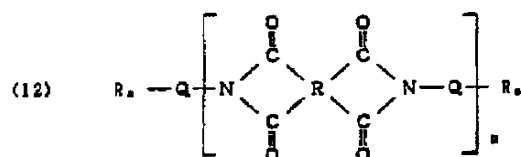
本発明のコポリマーの製造には、(6)式および(7)式のテトラカルボン酸および誘導体、ならびに(10)式のジカルボン酸が好適である。得られたコポリイミドおよびコポリアミドは、それぞれポ

リイミドおよびポリアミドについて上に述べた用途に有用である。

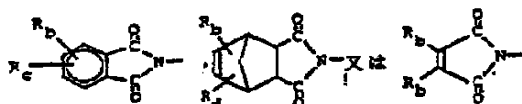
本発明によれば、新規なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、およびこれらから得られた対応する付加型ポリイミドも提供される。本発明のモノマー、オリゴマーおよびプレポリマーは、(4)式のジアミン、または(4)式のジアミンと(6)式もしくは(7)式のテトラカルボン酸もしくは誘導体との前駆体縮合生成物に、ビニル芳香族無水物、ナジン酸(nadic acid)もしくはその無水物もしくは酸エステルなどの誘導体、無水マレイン酸、芳香族エチルアミン、またはベンゾシクロブテンアミンといった反応性末端封鎖用化合物を反応させることにより得られる。

得られたモノマー、オリゴマーおよびプレポリマーは、接着剤組成物、被覆組成物、ラミネート/ワニス組成物、ならびに複合マトリックス樹脂組成物に有用である。これらを付加重合反応により反応させると、被覆、ラミネートおよび複合材料に有用な付加型ポリイミドが得られる。

付加型ポリイミドブレポリマーの一例は、下記構造を有することを特徴とするものである。



上記式中、 $n$  は 0～4 であり； $R$  は上述した 4 個有機基を意味し； $Q$  は (2) 式で示される 2 個基を意味し； $R_1$  は、



であり；ただし、 $R_1$  は水素、ハロゲン（好ましくはフッ素）、もしくは低級（ $C_1 \sim C_3$ ）アルキル基（好ましくはメチル基）を意味し；

$R_2$  は  $H_2C=C-Z-$ ；  $Z$  は  $-(CH_2)_t-$ ；

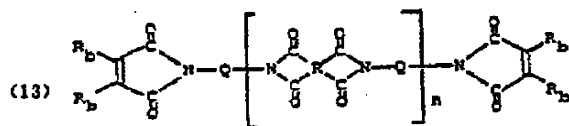
$t$  は 0～4； $R_2$  は H もしくは  $R_1$ ；ならびに

$R$  は H もしくは  $CH_3$ 、をそれぞれ意味する。

好ましくは  $Q$  は上記 (3) 式の構造のものであり、

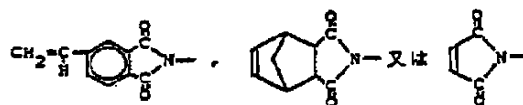
できる。あるいは、ジアミンを、二無水物と末端封鎖剤との混合物と反応させてもよい。ジアミンと二無水物とのモル比は、中間生成物の末端に、この生成物を末端封鎖剤と反応させるために十分な末端アミノ基を与えるような比率としなければならない。一般に、ジアミン：二無水物のモル比は、約 2：1 ないし約 4：3 の範囲内となろう。好ましい二無水物は 6F-DA 二無水物、12F-DA 二無水物、BTDA 二無水物、ODPA 二無水物、および 2,2'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物である。

ビスマレイミドブレポリマーおよび相当する付加型ポリイミドの製造は、Green らの米国特許第 4,173,700 号に一般的に示されている。本発明のビスマレイミドは下記構造を有することを特徴とする。



$R_1$  は水素であり、 $R_2$  は水素であり、 $n$  は 0 もしくは 1 であり、 $t$  は 0 もしくは 1 である。

好ましくは  $R_2$  は下記構造の基である。

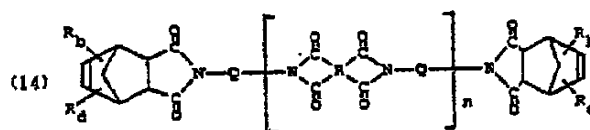


一般的に、この種のブレポリマーは、2 個のカルボキシル基が互いに隣接炭素原子に結合しているジカルボン酸、または酸エステルもしくは無水物などのその誘導体を、(4) 式のジアミンと、もしくは (4) 式のジアミンと (6) 式もしくは (7) 式の四カルボン酸もしくは誘導体との縮合生成物と反応させることにより、製造することができる。好ましいジアミンは、(5) 式の 12F-ODA である。好ましい末端封鎖用化合物は、ビニル置換オルトフタル酸無水物、ナジン酸無水物、およびマレイン酸無水物である。

二無水物をポリマー主鎖に入れた場合には、ジアミンをまず二無水物と縮合させ、次いでこの中間縮合生成物に末端封鎖剤を反応させることが

式中、 $n$  は 0～4 であり、 $R$ 、 $Q$  および  $R_1$  は上記と同じ意味の基である。好ましくは、 $Q$  は (3) 式の構造を有し、 $R_1$  は水素もしくはフッ素であり、 $n$  は 0 もしくは 1 である。好ましい末端封鎖剤は無水マレイン酸および無水ジフルオロマレイン酸である。

ビスナジミド(bisnadimide)ブレポリマーおよび相当する付加型ポリイミドの製造は、Hysan の米国特許第 3,528,950 号に概説されている。本発明のビスナジミドブレポリマーは下記構造を有することを特徴とする。



式中、 $n$  は 0～4 であり、 $R$ 、 $Q$ 、 $R_1$ 、および  $R_2$  は上記と同じ意味の基である。好ましくは、 $Q$  は (3) 式の構造を有し、 $R_1$  は水素もしくはメチルであり、 $R_2$  は水素であり、 $n$  は 0 もしくは 1 である。好ましい末端封鎖剤は、5-ノルボル

ネン-2,3-ジカルボン酸無水物である。

ナジン酸化合物を使用した付加型ポリイミドおよびポリイミドブレンドの別の製造方法が、St. Clair の米国特許第 4,233,253号、St. Clair の米国特許第 4,281,102号、および Johnstonらの「二エステル-二酸からのポリイミド形成の機械的検討」と題する論文 [J. of Polym. Sci., Part A, Polymer Chemistry, Vol. 25, pp. 2175-2183 (1987)] に開示されている。この方法によると、ジアミン、ナジン酸エステル、および四カルボン酸二酸-二エステルをメタノールもしくはエタノールのような低級アルキルアルコールに溶解させる。ナジン酸エステルおよび四カルボン酸二酸-二エステルは、化学量比量の無水ナジン酸および四カルボン酸二無水物を、エタノールのような過剰のアルコールと共に還流させることにより調製することができる。得られた溶液を室温に冷却した後、ジアミンを添加する。次いで、得られた均質な混合物を使用して、繊維をブレンド化する。重合は2工程で進行させる。第一工程は、

イミド化を生じさせるための加熱(120~230℃)であり、それにより限られた延伸伸長が起こり、低分子量のノルボルネンで末端封鎖されたオリゴマーが生成する。第二工程では、このノルボルネン末端封鎖基をより高温(275~325℃)への加熱により架橋させる。この最終反応は揮発性物質の発生を伴わずに起こるので、高品質のボイドのない複合材料を製作することができる。この種の反応系で使用される溶媒は、通常はメタノールおよびエタノールであった。しかし、この反応系において溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテル (PGME) を使用することが有利であることが判明した。PGMEを使用すると、メタノールおよびエタノールといった溶媒の取扱いおよび廃棄に伴うある種の環境面での危険が避けられる。溶媒としてPGMEを使用した場合、モノマー反応成分は約50重量%までの濃度で溶解させることができる。

次の実施例は、本発明によるブレンドおよび付加型ポリイミドの製造例を示す。

#### 実施例18

攪拌機を取りつけ、窒素雰囲気下に保持した四ツ口フラスコに、12F-ODA 8.36g (0.01モル)、無水マレイン酸 2.1573g (0.022モル)、トルエン 90ml、およびDMF 10mlを入れる。1時間の攪拌後、無水酢酸 6.6g と酢酸ナトリウム 0.5g を添加し、混合物をさらに1時間攪拌する。次いで、この混合物を50℃に8時間加熱する。その後、反応生成物を氷水中で析出させ、濾別し、水で数回洗浄し、90℃の減圧乾燥器で一晩乾燥する。得られたビスマレイミド型生成物は黄色粉末であり、これは撹動後には透明で滑らかなフレークになる。融点は96℃(DSC吸熱)、硬化温度は310℃(DSC発熱ピーク)である。これは、アセトン、酢酸エチル、NMP、THF、HEX およびBLO に可溶である。

溶解吸熱温度と硬化発熱温度の差が大きいことから、この種のポリマーは加工温度の幅が広いという利点がある。

次いで、得られたビスマレイミド物質 1.0g を 3.0 ml のNMP に溶解する。得られた溶液をガラス

板に塗布して均一なフィルムを得る。ガラス板をエアオープンでまず90℃で1時間、次に270℃で1時間乾燥して、溶媒を除去し、モノマーを硬化させる。やや濃いコハク色のフィルムが得られる。室温でHEX 溶媒中に1時間浸漬した場合、皮膜特性は全く変化せず、重量も認められない。

#### 実施例19

冷却器、温度計および攪拌機を取りつけ、窒素パージされた三ツ口フラスコに、窒素雰囲気下で12F-ODA 4.18g (0.005モル) と蒸留したNMP 10g とを入れる。この混合物を攪拌して透明な溶液を得る。攪拌を続けながら、cis-5-ノルボルネン-endo-2,3-ジカルボン酸無水物 (純度97%) (以下、無水ナジン酸という) 1.693g (0.01モル) を添加する。次いで、NMP 13.5g を加え、混合物を室温で一晩攪拌する。得られたジアミン酸のDMAC中、0.5g/dL濃度で25℃で測定した粘度係数は0.12dL/gである。

このジアミン酸溶液20gに、無水酢酸7.07gと3-ビコリン 0.7g とを添加する。反応混合物を



室温で約6時間攪拌する。生成したビスナジミドをメタノール中で析出させ、濾過により単離し、別のメタノールで洗浄し、85℃の減圧乾燥器で一晩乾燥する。この生成物はアセトン、DMAc、ジグライム、MEK、NMP、THF、クロロホルムおよびBLOの各溶媒に可溶である。

上で得たナジン酸末端物質 1.0 g を NMP 3.0 ml に溶解する。得られた溶液をガラス板に塗布して均一なフィルムを得る。塗布されたガラス板をエアーオーブンでまず90℃で1時間、次に270℃で1時間乾燥して、溶媒を除去し、モノマーを硬化させる。こうして得られたフィルムは脆く、均一ではない。室温でMEK溶媒に1時間浸漬した場合、重量は認められない。

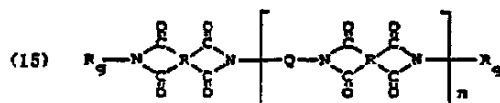
#### 実施例20

冷却器、温度計および攪拌機を取りつけ、窒素バージされた三ツ口フラスコに、窒素雰囲気下で 12F-ODA 3.36 g (0.01 モル) と NMP 20 g とを入れる。この混合物を攪拌して透明な溶液を得る。攪拌を続けながら、12F-DA 3.81 g (0.005 モル) を

添加する。次いで、やはり攪拌を続けながら、無水ナジン酸 1.693 g を添加する。NMP 24.45 g を加えた後、反応混合物を室温で一晩攪拌する。得られたナジン酸末端ポリアミン酸の対数粘度数は、DMAc 中、0.5 g/dl 濃度で25℃で測定して、0.2 dl/g である。

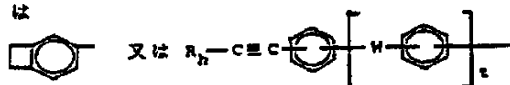
このポリアミン酸溶液 85 g に無水酢酸 16.72 g と 3-ビコリン 1.672 g とを添加する。反応混合物を室温で約6時間攪拌する。生成したナジン酸末端オリゴマーをメタノール中で析出させ、濾過により単離し、別のメタノールで洗浄し、85℃の減圧乾燥器で一晩乾燥する。この最終生成物はアセトン、DMAc、ジグライム、MEK、NMP、THF、クロロホルムおよびBLOの各溶媒に可溶である。

別の種類の付加型ポリイミドプレポリマーは、下記構造を有することを特徴とする。



上記式中、n は 1~5、好ましくは 1 もしくは 2 であり；R および Q は前記と同じ意味であり；

R<sub>1</sub> は



であり；R<sub>2</sub> は H または  $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} R_2$ 、好ましくは H もしくは  $\text{---} C_6H_5$  であり；R<sub>3</sub> は H、 $\text{---} O \text{---} C_6H_5$ 、または  $\text{---} O \text{---} C_6H_5 \text{---} SO_2 \text{---} C_6H_5$ 、好ましくは H であり；W は  $\text{---} O \text{---}$ 、 $\text{---} S \text{---}$ 、 $\text{---} SO_2 \text{---}$ 、 $\text{---} CO \text{---}$ 、 $\text{---} CH_2 \text{---}$ 、 $\text{---} C(CH_3)_2 \text{---}$  または  $\text{---} C(CF_3)_2 \text{---}$  であり、t は 0~4、好ましくは 0 である。

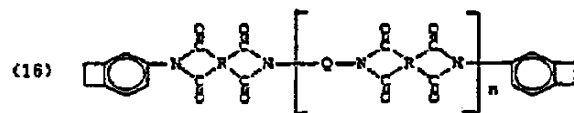
この種のプレポリマーを製造するには、まず、(4) 式のジアミンを(5) 式もしくは(7) 式の四カルボン酸もしくは誘導体と反応させて、末端に無水物、二酸、もしくは酸-エステル基を持つ中間体化合物を生成させる。このような中間体を得るには、二無水物をモル過剰量で使用すればよい。一般に、二無水物：ジアミンのモル比は 2 : 1 ないし 4 : 3 の範囲内となろう。得られた中間体を次いで末端封鎖用アミンと反応させる。好ましい

二無水物は 6F-DA 二無水物、12F-DA 二無水物、BT DA 二無水物、ODPA 二無水物、および 2,2'-ビス [4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン二無水物である。

好ましい末端封鎖用アミンは、4-アミノベンゾシクロブテン、アミノアリールアセチレン、およびフェニルアセチレンアリールアミンである。

ビスベンゾシクロブテン置換イミドオリゴマーおよび相当する付加型ポリイミドの製造は、Ira および Arnold の「ポリマー合成におけるベンゾシクロブテン」、ビスベンゾシクロブテン芳香族イミドの単独重合による耐高温性熱硬化性樹脂の生成」と題する論文 [J. Polym. Sci., Vol. , p p. (1987)] に一般的に示されている。

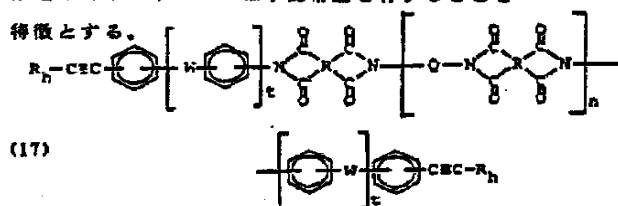
本発明のベンゾシクロブテン置換イミドオリゴマーは下記構造を有することを特徴とする。



上記式中、 $n$ は1～5であり； $R$ および $Q$ は前記と同じ意味である。好ましくは、 $Q$ は(3)式の構造のものであり、 $n$ は1もしくは2である。

アセチレン末端イミドオリゴマーおよび相当する付加型ポリイミドの製造は、Bilowらの米国特許第4,276,407号および「優れた溶解性および低融点を有するアセチレン末端イミドオリゴマー」と題するPCT公開公報WO 81/01298号に一般的に説明されている。

本発明のアセチレンおよびフェニルアセチレン末端イミドオリゴマーは下記構造を有することを特徴とする。



上記式中、 $n$ は1～5であり； $t$ は0～4であり； $R$ 、 $Q$ 、 $R_h$ および $W$ は前記と同じ意味である。好ましくは、 $Q$ は(3)式の構造のものであり、 $n$ は1もしくは2であり、 $t$ は0である。

を50℃で30分間加熱した後、4-アミノベンゾシクロブテン0.0225モルをNMP 10mlにとかした溶液を一度に加える。次いで、トルエン75mlを添加し、反応混合物を、ディーン・スタークトラップを用いて水を除去しながら12時間還流加熱する（温度約143℃）。温和な減圧下で溶媒を留去する。残渣をエタノールを使用して析出させる。得られた生成物であるベンゾシクロブテン末端オリゴマー物質をエタノールで数回洗浄し、90℃の減圧乾燥器で一晩乾燥する。

#### 実施例22

攪拌機を取りつけた三ツ口フラスコに、6F-DA 9.99g (0.0225 モル) をNMP 75mlにとかした溶液を入れ、この溶液を50℃で窒素雰囲気下に保持しながら、12F-ODA 9.4468g (0.0113 モル) をNMP 50mlにとかした溶液を滴下する。フラスコ内容物を50℃で30分間加熱した後、3-アミノフェニルアセチレン3.6325g (0.0225 モル) をNMP 10mlにとかした溶液を一度に加える。次いで、トルエン75mlを添加し、反応混合物を、ディーン・スター

ク末端アセチレンもしくはフェニルアセチレン基を有する好適な末端封鎖用アミンは、下記構造を有するものである。



式中、 $t$ は0～4、好ましくは0であり、 $R_h$ および $W$ は前記と同じ意味である。好ましいアセチレンアミンは3-アミノフェニルアセチレンであり、好ましいフェニルアセチレンルアミンは1-アミノ-3-フェニルアセチレンルベンゼンである。

次の実施例は、本発明のイミドオリゴマーおよび付加型ポリイミドを例示するものである。

#### 実施例21

攪拌機を取りつけた三ツ口フラスコに、6F-DA 9.99g (0.0225 モル) をNMP 75mlにとかした溶液を入れ、この溶液を50℃で窒素雰囲気下に保持しながら、12F-ODA 9.4468g (0.0113 モル) をNMP 50mlにとかした溶液を滴下する。フラスコ内容物

クトラップを用いて水を除去しながら12時間還流加熱する（温度約143℃）。温和な減圧下で溶媒を留去する。残留する褐色油状残渣をエタノールを使用して析出させる。褐色の生成物が得られ、これをエタノールで数回洗浄し、90℃の減圧乾燥器で一晩乾燥する。

得られたアセチレン末端オリゴマーは融点が約82℃(DSC吸熱)の褐色粉末である。これはアセトン、酢酸エテル、NMP、THF、NEXおよびBLOに可溶である。硬化温度は335℃(DSC発熱ピーク)であり、硬化範囲は約250～350℃である。

DSC吸熱温度とDSC発熱温度の差が大きい(82～335℃)ことから、この種のポリマーは加工温度の幅が広いという利点がある。

本発明はまた、(17)式で示されるアセチレンもしくはフェニルアセチレン末端オリゴマーに他の公知のアセチレンもしくはフェニルアセチレン末端モノマーもしくはオリゴマーを反応させることにより得られるコポリマーも提供する。例えば、Bilowらの米国特許第4,100,138号および第4,2

76,407号に各種のアセチレン末端オリゴマーが記載されている。米国特許第4,100,138号はまた、アセチレン末端ポリイミドオリゴマーとジエチルベンゼンとの共重合についても記載している。末端フェニルエチニル基を有するアリアルエーテル化合物は、Reinhardtらの米国特許第4,515,131号に記載されている。

本発明はさらに、米国特許第3,342,774号、同第3,356,648号、同第3,424,718号、同第3,649,601号、同第3,926,913号、同第3,959,350号、同第4,111,906号、同第4,477,648号、同第4,585,101号、同第4,585,548号、同第4,603,061号、および同第4,612,381号に記載のものなどの公知のポリイミドもしくはコポリイミド、または(1)式で示されるポリイミド、またはこれらの混合物からなる成分(A)と;(12)、(13)、(14)、(15)、(16)または(17)式で示される付加型ポリイミドモノマー、オリゴマーまたはプレポリマーからなる成分(B)との組成物も提供する。別の態様において、本発明は、成分(A)が(1)式で示されるポリ

イミドであり、成分(B)が米国特許第4,173,700号、同第3,528,950号、同第4,233,258号、同第4,281,102号、同第4,276,407号、同第4,675,370号、TanおよびArnoldの上掲の論文、PCI公報 81/01293号に記載のものなどの公知の付加型ポリイミドモノマー、オリゴマーもしくはプレポリマーである組成物を提供する。これらの組成物は、フィルム、複合材料の製造に、およびマトリックス樹脂として有用である。この組成物を硬化させる場合、成分(B)の材料が重合すると、相互貫通型(interpenetrating)網目構造もしくは相相互貫通型網目構造を形成し、これは成分(A)のポリマー分子をその網目構造の中に物理的に結合する。

好ましくは、成分(A)と(B)との合計重量に基づいて、成分(A)は約90~10重量%、より好ましくは約80~20重量%の範囲内の量で組成物中に存在させる。好ましくは、成分(A)と(B)との合計重量に基づいて、成分(B)は約10~90重量%、より好ましくは約20~80重量%の範囲内の量で組成

物中に存在させる。

以下の実施例は、本発明の例示である。

#### 実施例23

ヘキスト・セラニーズ社から市販のポリイミド樹脂であるSIXEP-44(登録商標、6F-DA二無水物と6F-44ジアミンとから製造されたポリイミド)1.0g、および実施例18に記載の方法に従って調製したビスマレイミド1.0gをNMP 10.0 mlに溶解して組成物を調製する。この溶液をガラス板に塗布して均一なフィルムを得る。塗布されたガラス板をエアークリーンでまず90℃で1時間、次に270℃で1時間乾燥して、残留する溶媒を蒸発させ、ビスマレイミドモノマーを架橋させる。可視性で均一なコハク色のフィルムが得られる。室温でNEX溶媒に1時間浸漬した場合、このフィルムはその初期重量の66%を保持する。

#### 実施例24

ヘキスト・セラニーズ社から市販のポリイミド樹脂であるSIXEP-44(登録商標、6F-DA二無水物と6F-44ジアミンとから製造されたポリイミド)

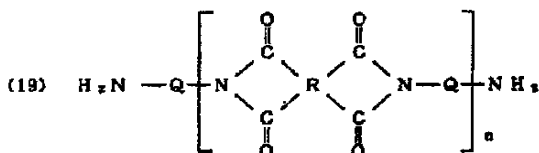
1.0g、および実施例19に記載の方法に従って調製したビスナジミド1.0gをNMP 10.0 mlに溶解して組成物を調製する。この溶液をガラス板に塗布して均一なフィルムを得る。塗布されたガラス板をエアークリーンでまず90℃で1時間、次に270℃で1時間乾燥して、残留する溶媒を蒸発させ、ビスナジミドモノマーを架橋させる。可視性で均一なコハク色のフィルムが得られる。室温でNEX溶媒に1時間浸漬した場合、このフィルムはその初期重量の61%を保持する。

#### 実施例25

ヘキスト・セラニーズ社から市販のポリイミド樹脂であるSIXEP-44(登録商標、6F-DA二無水物と6F-44ジアミンとから製造されたポリイミド)1.0gと、実施例22に記載の方法に従って調製したアセチレン末端オリゴマー1.0gをNMP 10.0 mlに溶解して組成物を調製する。この溶液をガラス板に塗布して均一なフィルムを得る。塗布されたガラス板をエアークリーンでまず90℃で1時間、次に270℃で1時間乾燥して、残留する溶媒を蒸

発させ、アセチレン末端オリゴマーを架橋させる。可溶性で均一なフィルムが得られる。沸騰NEK 溶液に1時間浸漬した場合、認めうるほどの減量は観察されない。

本発明はさらに、多官能性エポキシ樹脂の硬化剤として有用なビス(アミノイミド)化合物も提供する。本発明のビス(アミノイミド)化合物は下記構造を有することを特徴とする。



上記式中、 $n$ は1~5であり、 $R$ および $Q$ は前記と同じ意味である。好ましくは、 $n$ は1もしくは2であり、 $Q$ は(3)式で示される構造のものである。

本発明のビス(アミノイミド)化合物は、Serafiniらの米国特許第4,244,857号に記載の方法などの公知方法により製造することができる。その製造は、(4)式のジアミンを(8)もしくは(7)

ミン、(19)式のビス(アミノイミド)化合物、もしくはこれらの混合物のいずれでもよい。

本発明の組成物に使用する多官能性エポキシ樹脂は広く知られており、また各種文献にも記載されている材料であって、これ以上の説明は要しないであろう。

エポキシ樹脂：硬化剤の重量比は、約10：90ないし約90：10、より好ましくは約20：80ないし約80：20の範囲内が好ましい。

エポキシ樹脂と硬化剤との組成物は、炭素、ホウ素およびガラスなどの繊維の含浸に使用することができ、また粒子状充填材により充填して、高性能繊維強化プラスチック物品もしくは多様な成形品の製造に使用される充填エポキシ樹脂とすることもできる。エポキシ樹脂組成物およびこれを使用した成形品の製造は、上記のSerafiniらの米国特許第4,244,857号、およびB.A. Scolaの「ビスイミジアミンおよびビスイミジアミン硬化エポキシ樹脂の合成および特性」と題する論文[Polymer Composites, Vol. 4, No. 3, pp. 154-161

式の四カルボン酸もしくは誘導体と反応させることにより行うことが好都合である。ジアミン：二無水物のモル比は約2：1ないし約4：3の範囲内が好ましい。

下記の実施例は、本発明のビス(アミノイミド)化合物の製造を例示する。

#### 実施例26

12F-00A ジアミン18.4g (0.022モル) をNMP 50gにとかした溶液に、窒素雰囲気下で連続的に攪拌しながら、6F-0A 二無水物4.44g (0.01モル) をNMP 25gにとかした溶液を室温で滴下する。滴下終了後、溶液を室温で窒素雰囲気下に2時間攪拌する。この溶液を次いで2時間連続加熱する。冷却後、溶液を蒸留水300 mlに薄く攪拌しながら投入する。析出した沈殿を濾別し、水洗し、85℃の減圧乾燥器で一晩乾燥すると、目的とするビスアミノイミドが得られる。

本発明はさらにエポキシ樹脂組成物も提供する。このエポキシ樹脂組成物は、多官能性エポキシ樹脂と硬化剤とからなる。硬化剤は、(4)式のジア

(1983年7月) ]に記載されている、この組成物は接着剤として使用することもできる。

次の実施例は本発明の例示である。

#### 実施例27

12F-00A ジアミン10.1gをBL0 溶液10gにとかした溶液を、室温でビスフェノールAジエポキシド (Interz 510) 10gと混合する。この混合物を2枚のガラス板上に流延してフィルムを形成する。一方の試験片は90℃で3時間加熱する。得られたフィルムは半硬質で、完全には硬化していない。残りの試験片は110℃で3時間加熱する。得られたフィルムは黄白色で、完全に硬化している。

#### 実施例28

12F-00A ジアミン15.2gをBL0 溶液10gにとかした溶液を、室温でビスフェノールAジエポキシド (Interz 510) 10gと混合する。この混合物を2枚のガラス板上に流延してフィルムを形成する。一方の試験片は90℃で3時間加熱する。得られたフィルムは半硬質で、完全には硬化していない。残りの試験片は110℃で2時間加熱する。得

られたフィルムは黄色で、完全に硬化している。

#### 実施例29

実施例26で調製したビス(アミノイミド)化合物15gを3L0 溶媒10g にとした溶液を、室温でビスフェノールAジエポキシド (Interax 510) 10gと混合する。この混合物をガラス板上に流延し、110℃に3時間加熱すると、硬化フィルムが得られる。

本発明の溶剤可溶性ポリイミド樹脂およびそのポリアミン酸前駆物質は、感光性組成物の製造に使用することもできる。この組成物を常法により処理すると、熱安定性のあるレリーフパターンが得られる。この感光性組成物は、光重合性ワニスもしくは保護層(不燐酸化上塗り皮膜など)、微細電子回路の平面化(planarization)層、多層ハイブリッド回路用の絶縁層、ならびにシリコンチップ、ポリマーフィルムおよび金属板などの基板上に結膜の明確なレリーフ構造を与えるフォトレジストなどの多くの分野に使用することができる。本発明の感光性組成物は、熱安定性および光安定

性が高く、機械的特性に優れ、絶縁性の高い重合体層もしくはレリーフ構造を与える。印刷版などの別の用途においては、本発明の光重合性組成物の強固な機械的性質により、長時間の印刷作業を行うことのできる印刷版を形成する手段が与えられる。

1層様において、本発明の感光性組成物は、本発明の溶剤可溶性ポリイミドと、光重合開始剤と、少なくとも2個の末端エチレン性不飽和基を含有する光重合性化合物との混合物からなる。

好適な光重合性材料は、少なくとも2個の末端エチレン性不飽和基を含有し、遊離基開始型の連鎖成長付加重合により高分子量ポリマーを形成することのできる、付加重合性、非ガス状(普通の大気圧での沸点が100℃以上)のエチレン性不飽和化合物である。このような化合物を例示すると、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリ

コール(200)もしくは(800)ジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、エトキシル化ビスフェノールAジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチルアクリレートトリス(2-ヒドロキシエチル)トリアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、ヘキサメチレンジアミン、ジアクリルアミドおよびこれらの混合物が挙げられる。

本発明の実施に使用するのに適した光重合開始剤は、米国特許第4,464,457; 4,465,758; および4,619,998号に開示されている。放射線、特に活性線により活性化することのできる大多数の物質を、本発明の混合物において重合開始剤として使用することができる。具体例としては、ベンゾイ

ンおよびその誘導体、トリクロロメチル-ε-トリアジン、1,3-ビストリクロロメチル-5-(p-ピフェニル)トリアジン-2,4,6、1,3-ビストリクロロメチル-5-(p-スチルベン)トリアジン-2,4,6、アクリジン誘導体、例えば、9-フェニルアクリジン、9-p-メトキシフェニルアクリジン、9-アセチルアミノアクリジンおよびベンゾ(1)-アクリジンがある。他の例は、フェナジン誘導体、例えば、9,10-ジメチルベンゾ(9)フェナジンおよび10-メトキシベンゾ(9)フェナジン、キノキサリン誘導体、例えば、6,4',4'-トリメトキシ-2,3-ジフェニルキノキサリンおよび4',4'-ジメトキシ-2,3-ジフェニル-5-アザキノキサリンである。本発明において、光開始剤は一般に混合物中の不揮発性成分の合計量に対して0.01~20重量%、好ましくは0.05~10重量%の量で使用する。

本発明にかかる混合物は、一般に不揮発性のエチレン不飽和モノマー成分およびポリイミド成分の合計量に基づいて、溶剤可溶性のポリイミド20

～90重量%、好ましくは30～80重量%と、重合性化合物80～10重量%、好ましくは10～20重量%とを含有する。

この混合物は、その他の慣用の成分として、重合開始剤、酸素除去剤、水素供与剤、感光性調節剤、染料、顔料、可塑剤、および熱活性化剤を含有することもある。

本発明の組成物は、光重合中に大気中の酸素の作用から実質的に隔離することが一般に有利である。この組成物を薄い複写層の形態で使用する場合には、酸素透過性の低い適当なカバーフィルムをこの層の上に設けることが推奨される。

本発明に使用するのに適したロイコ塩基のトリアリールメタン系染料には、クリスタルバイオレット、ピクトリアブルー-BH、ピクトリアピュアブルー-BH、メチルバイオレット、およびアシランバイオレットSが挙げられる。

本発明の組成物が感受性を示す好適な活性線は、重合の開始に十分なエネルギーを持った任意の電磁線である。可視～紫外線、X線および電子線が

特に好適である。可視および紫外領域のレーザ光線も使用できる。短波長可視および近紫外線が好ましい。

本発明の感光性組成物は溶液状で使用でき、この溶液は、ローラ塗布、浸漬、噴霧、旋回およびスピンコーティングなどの任意の慣用の塗布方法で基体に塗布することができる。これはまた、Castleの米国特許第3,469,982号に記載の方法により乾燥フィルムとし、この形態で使用することもできる。

好適な基体としては、シリコン、アルミニウム、ガラス、高分子樹脂板およびフィルム、二酸化ケイ素、ドーパした二酸化ケイ素化合物、タンタル、銅、ポリシリコンセラミックス、およびアルミニウム/銅混合物が挙げられる。

好適な塗布用溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、アセトン、ジグライム、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、および

これらの混合物が挙げられる。露光後の感光性組成物を、任意の適当な有機溶剤（例、γ-ブチロラクトン、トルエン、プロピレングリコールメチルエーテル/トルエン、N-メチルピロリドン/トルエン、アセトン/水混合物など）により現像することができる。

以下の実施例は、本発明の感光性組成物を例示する。

#### 実施例32

実施例3の溶剤可溶性ポリイミドを使用して、感光性組成物を調製する。

##### 感光性組成物の組成

実施例3のポリイミド	4.0g
ペンタエリスリトールトリアクリレート	1.5g
1,3-ビストリクロメチル-5-(p-スチルベニル)トリアジン-2,4,6	0.1g
染料	0.03g
ジグライム/BLO (50/50)	16.0g

得られた感光性組成物を加圧下に繰返し、陽極酸化されたアルミニウム板にローラ塗布する。塗

布されたアルミニウム板を80℃で8分間予備焼付してレジストフィルムを得る。このフィルムに次いでポリビニルアルコール保護層（10%水溶液）を上塗りし、90℃で2分間予備焼付する。得られたフィルムに次いで積層板のパターンを有するフォトマスクを、フィルムとフォトマスクが密着するように乗せる。フィルムの露光を、Addalex真空プリンタ（2KW、光重合体用ランプ/広波長域紫外線）を使用して、300秒の照射時間範囲で行う。照射後、皮膜をまず熱水ですすいでポリビニルアルコールの上塗り層を除去し、次いで体積でBLO 4部とトルエン1部との混合溶液で現像し、n-ヘキサンですすいで、ネガ像を得る。

他の現像剤としては、トルエン/NMP (9:1)、およびアセトン/水 (7:3) がある。

#### 実施例31

実施例4の溶剤可溶性ポリイミドを使用して、実施例30の方法に従って感光性組成物を調製し、処理する。

##### 感光性組成物の組成

実施例4のポリイミド 2.0g  
 ペンタエリスリトールトリアクリレート 0.4g  
 1,3-ビストリクロメチル-5-(p-  
 スチルベニル) トリアジン-2,4,6 0.3g  
 ジグライム/BLO (50/50) 15.0g

前記実施例30および31で使用した完全にイミド化されたポリマーに代えて、本発明のポリイミドの前駆物質であるポリアミン酸を使用して、同様の処理法を繰り返すこともできる。ただし、画像の現像後に、275〜350℃で0.5〜3時間の焼付を行うことによりフィルムをポリイミドに転換させる。

以上の実施例では、本発明のポリマーをネガ形成性のレジストとして使用する例を示した。しかし、本発明のポリマーは、米国特許第4,093,461号に記載の方法を利用して、ポジ画像形成性組成物の製造に使用することもできる。その場合には、ポリアミン酸前駆物質を感光性オルトキノシもしくはナフトキノンジアジドと混合し、常法により処理して、ポジ型レリーフ構造を得る。

## 第1頁の続き

⑦発明者	ロイトクマール・エイ チ・ヴオラ	アメリカ合衆国ロードアイランド州、ウエスト・ワーウィック、オーク・リッジ・ドライブ20
⑧発明者	リュディガー・ジェ イ・エルケル	ドイツ連邦共和国6233フィシユバツハ、アン・デル・ドルンヘック5